

TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

El vehículo de hidrógeno. Materiales nanoporosos para  
almacenamiento reversible de hidrógeno: Simulaciones de  
Monte Carlo-Metrópolis de carbones nanoporosos  
formados por varias capas de grafeno



Facultad de Ciencias.  
Universidad de Valladolid

---

**Autora:**

Tejada Arconada; Elena

**Tutor:**

Cabria Álvaro, Iván

15 de julio de 2020



# Índice General

Índice de figuras	II
Resumen	1
<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
1.1. El problema del cambio climático	5
1.2. Una economía basada en el hidrógeno	6
1.3. Ventajas y desventajas del hidrógeno frente a otras energías	7
1.3.1. Ventajas	7
1.3.2. Desventajas	8
<b>2. Producción de hidrógeno</b>	<b>9</b>
2.1. Métodos convencionales (hidrógeno sucio)	9
2.2. Producción a partir de biomasa	11
2.2.1. Gasificación de la biomasa	11
2.2.2. Pirólisis de la biomasa	11
2.3. Alternativas para la producción de hidrógeno limpio	11
2.3.1. Electrolisis	12
2.3.2. Ciclos de hidrólisis térmicas	13
<b>3. Almacenamiento de hidrógeno</b>	<b>15</b>
3.1. Sistemas de almacenamiento de hidrógeno	15
3.1.1. Hidrógeno comprimido	15
3.1.2. Hidrógeno líquido	16
3.1.3. Almacenamiento por absorción	16
3.2. Objetivos técnicos del almacenamiento a bordo establecidos por el DOE	17
<b>4. El uso del hidrógeno: La pila de hidrógeno</b>	<b>21</b>
4.1. Historia	21
4.2. Funcionamiento	22
4.3. Tipos de celdas de hidrógeno	23
4.3.1. Según el electrolito utilizado	23
4.4. Aplicaciones	25
4.4.1. Celdas de hidrógeno portátiles	25
4.4.2. Transporte	25
4.4.3. Aplicaciones estacionarias	26
<b>5. El vehículo de hidrógeno</b>	<b>27</b>
5.1. Funcionamiento	27
5.2. Hidrogeneras	28
5.3. Vehículos de hidrógeno en la actualidad	29

5.3.1.	Coches de hidrógeno . . . . .	29
5.3.2.	Camiones de hidrógeno . . . . .	31
5.3.3.	Autobuses de hidrógeno . . . . .	32
5.3.4.	Trenes de hidrógeno . . . . .	32
5.3.5.	Aviones de hidrógeno . . . . .	33
5.3.6.	Barcos de hidrógeno . . . . .	33
5.4.	Comparativa con el coche eléctrico . . . . .	34
5.4.1.	Autonomía . . . . .	34
5.4.2.	Recarga . . . . .	35
5.4.3.	Coste . . . . .	35
5.4.4.	Conclusión . . . . .	36
<b>6.</b>	<b>Almacenamiento de hidrógeno en carbón activado</b>	<b>37</b>
6.1.	Carbón activado . . . . .	37
6.1.1.	Activación y reactivación . . . . .	38
6.1.2.	Aplicaciones . . . . .	38
6.1.3.	Características . . . . .	39
6.2.	Medida por el método gravimétrico de la cantidad de hidrógeno absorbido . . .	41
6.2.1.	Medidas gravimétricas de la adsorción física . . . . .	41
6.2.2.	Problemas debidos a las impurezas . . . . .	43
6.2.3.	Efecto de los instrumentos en las correcciones de la flotabilidad . . . . .	43
6.2.4.	Errores térmicos en las correcciones de flotabilidad . . . . .	44
6.2.5.	Errores en la densidad de la muestra en correcciones de la flotabilidad . .	44
<b>7.</b>	<b>Método de Monte Carlo</b>	<b>47</b>
7.1.	Historia del método de Monte Carlo en física moderna . . . . .	47
7.2.	Aplicación del método de Monte Carlo en física . . . . .	47
7.3.	El algoritmo de Metrópolis . . . . .	49
7.4.	El potencial de Lennard-Jones . . . . .	49
7.5.	El conjunto gran canónico . . . . .	51
<b>8.</b>	<b>Resultados obtenidos y conclusiones</b>	<b>53</b>
8.1.	Descripción del sistema . . . . .	53
8.2.	Energía potencial dentro del poro . . . . .	54
8.3.	Capacidades de almacenamiento a bajas temperaturas en función de la presión .	55
8.3.1.	Capacidad gravimétrica . . . . .	55
8.3.2.	Densidad volumétrica . . . . .	56
8.4.	Capacidades de almacenamiento a temperatura ambiente en función de la presión	56
8.4.1.	Capacidad gravimétrica . . . . .	56
8.4.2.	Densidad volumétrica . . . . .	57
8.5.	Capacidades de almacenamiento a bajas temperaturas en función de la anchura del poro . . . . .	58
8.5.1.	Capacidad gravimétrica . . . . .	58
8.5.2.	Densidad volumétrica . . . . .	59
8.6.	Capacidades de almacenamiento a temperatura ambiente en función de la an- chura del poro . . . . .	60
8.6.1.	Capacidad gravimétrica . . . . .	60
8.6.2.	Densidad volumétrica . . . . .	62
8.7.	Comparativa entre las distintas temperaturas . . . . .	62
8.8.	Conclusiones . . . . .	63

# Índice de figuras

1.1. Energía producida en los últimos 50 años según su origen. Disponible en: <a href="https://es.wikipedia.org/v">https://es.wikipedia.org/v</a>	
2.1. Métodos de obtención de hidrógeno . . . . .	9
3.1. Objetivos del almacenamiento de hidrógeno <i>on board</i> establecidos por el DOE [2]	19
4.1. Experimento de Grove para la obtención de hidrógeno. Disponible en: <a href="https://es.wikipedia.org/wiki">https://es.wikipedia.org/wiki</a>	
4.2. Esquema de la celda de hidrógeno . . . . .	23
4.3. Celda de hidrógeno portátil. Disponible en: <a href="https://www.fayerwayer.com/2010/06/horizon-minipak-cargador-de-gadgets-portatil-que-empieza-celdas-de-combustible-de-hidrogeno/">https://www.fayerwayer.com/2010/06/horizon-minipak-cargador-de-gadgets-portatil-que-empieza-celdas-de-combustible-de-hidrogeno/</a>	25
5.1. Eficiencia energética de los distintos combustibles [3]. . . . .	28
5.2. Hidrogenera. Disponible en: <a href="https://es.wikipedia.org/wiki/Estación_de_hidrógeno">https://es.wikipedia.org/wiki/Estación_de_hidrógeno</a>	28
5.3. Hyundai Nexo [6]. . . . .	30
5.4. Toyota Mirai. [7] . . . . .	31
5.5. Nikola one. Disponible en: <a href="https://www.highmotor.com/camion-hidrogeno-nikola-one-hydrogen-tambien-esta-listo-carretera.html">https://www.highmotor.com/camion-hidrogeno-nikola-one-hydrogen-tambien-esta-listo-carretera.html</a> . . . . .	32
5.6. Modelo del avión de hidrógeno: Element One. [9] . . . . .	33
5.7. Barco de hidrógeno: Energy Observer. Disponible en: <a href="https://www.motormundial.es/toyota-energy-observer/2018/07/05/">https://www.motormundial.es/toyota-energy-observer/2018/07/05/</a> . . . . .	34
6.1. Carbón activo. Disponible en: <a href="https://es.wikipedia.org/wiki/Carbón_activado">https://es.wikipedia.org/wiki/Carbón_activado</a> . . . . .	37
6.2. Cálculo de la flotabilidad [10] . . . . .	42
6.3. Error debido a la flotabilidad en función de la presión [10] . . . . .	45
8.1. Energía potencial para distintas anchuras de poro . . . . .	54
8.2. Energía potencial para láminas con distinto número de capas . . . . .	54
8.3. Capacidad gravimétrica en función de la presión (T=77 K) . . . . .	55
8.4. Densidad $H_2$ en función de la presión (T=77 K) . . . . .	56
8.5. Capacidad gravimétrica en función de la presión (T=298,15 K) . . . . .	57
8.6. Densidad $H_2$ en función de la presión (T=298,15 K) . . . . .	57
8.7. Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros (T=77 K) . . . . .	58
8.8. Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros (T=77 K) . . . . .	58
8.9. Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros (T=77 K) . . . . .	59
8.10. Densidad $H_2$ en función del tamaño del poro (T=77 K) . . . . .	60
8.11. Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros (T=298,15 K) . . . . .	60
8.12. Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros (T=298,15 K) . . . . .	61
8.13. Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros (T=298,15 K) . . . . .	61
8.14. Densidad $H_2$ en función del tamaño del poro (T=298,15 K) . . . . .	62
8.15. Comparación de la capacidad gravimétrica a distintas temperaturas . . . . .	63



## Resumen

Este trabajo de fin de grado consta de dos partes: La primera parte está basada en una búsqueda bibliográfica y trata de explicar la economía del hidrógeno, haciendo especial hincapié en el vehículo de hidrógeno. La segunda parte busca una solución al problema del almacenamiento de hidrógeno *on-board* y se centra en el almacenamiento reversible de hidrógeno en carbón activado, realizando simulaciones de Monte Carlo del almacenamiento de hidrógeno en carbones activados simulados como láminas plano-paralelas de grafeno.

La economía del hidrógeno es un modelo en vías de desarrollo en el que el hidrógeno aparece como vector energético, sustituyendo a los combustibles fósiles. Para que una economía del hidrógeno sea posible, todavía se debe mejorar la eficiencia en los aspectos más importantes para el uso del hidrógeno como son la producción, el almacenamiento (en especial el almacenamiento *on-board*) y el uso mediante la pila de hidrógeno.

El transporte una de las áreas que más depende actualmente de los combustibles fósiles para su funcionamiento. Un vehículo que utilice el hidrógeno como fuente de energía, se presenta como una alternativa con cero emisiones de  $CO_2$  al vehículo convencional. En la actualidad se pueden encontrar algunos vehículos de hidrógeno en el mercado, aunque todavía no están preparados para su producción a gran escala.

El almacenamiento de hidrógeno es complicado por su baja densidad. El carbón activado es un material altamente poroso que se presenta como una opción para almacenar hidrógeno por fisisorción. En este trabajo se realizaron simulaciones mediante el método Monte Carlo-Metrópolis para calcular la capacidad gravimétrica y la densidad del hidrógeno almacenado en carbones nanoporosos. Se simularon los nanoporos de carbono como dos láminas plano-paralelas de grafeno separadas una distancia, que representa la anchura de los poros. Las interacciones de las moléculas de hidrógeno con la lámina se simularon mediante potenciales de Steele y las interacciones entre las moléculas mediante potenciales de Lennard-Jones.

## Abstract

This Final Degree Project is composed by two parts. The first part is based on a bibliographic search and tries to explain the Hydrogen Economy, giving special importance to the Hydrogen vehicle. The second part looks for a solution to the onboard hydrogen storage problem, focusing on the reversible hydrogen storage in activated carbons, doing Monte Carlo simulations for the hydrogen storage in activated carbons simulated as parallel plane graphene sheets.

The Hydrogen Economy is a developing model in which hydrogen appears as a energy vector, replacing the fossil fuels used nowadays. It is still necessary to work on the hydrogen production, storage (specially on-board) and the Hydrogen fuel cell use.

Transport is one of the areas that depends the most on fossil fuels for its performance. A vehicle which uses hydrogen as power source, appears as an alternative to the conventional vehicles, with zero  $CO_2$  emissions. Currently there are some hydrogen vehicles on sale, but it is not possible to produce them massively.

The low hydrogen density makes its storage very complicated. The activated carbon is an option to storage by physisorption. In this project we used the Monte Carlo-Metropolis method to calculate the gravimetric capacity and the storage hydrogen density of nanoporous carbons. We simulated the nanoporous carbons as two planar-parallel graphene slabs separated a distance, which represents the pore size. The interactions between the hydrogen molecules and the slabs were simulated by means of the Steele potential and the interactions between the hydrogen molecules were simulated by means of Lennard-Jones potentials.





# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. El problema del cambio climático

El cambio climático es uno de los mayores problemas a los que se enfrenta el ser humano en la actualidad. Para frenarlo es necesario sustituir la energía proveniente de los combustibles fósiles por energía renovable, con el fin de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. En la siguiente imagen se puede observar como ha aumentado el consumo energético desde 1971.

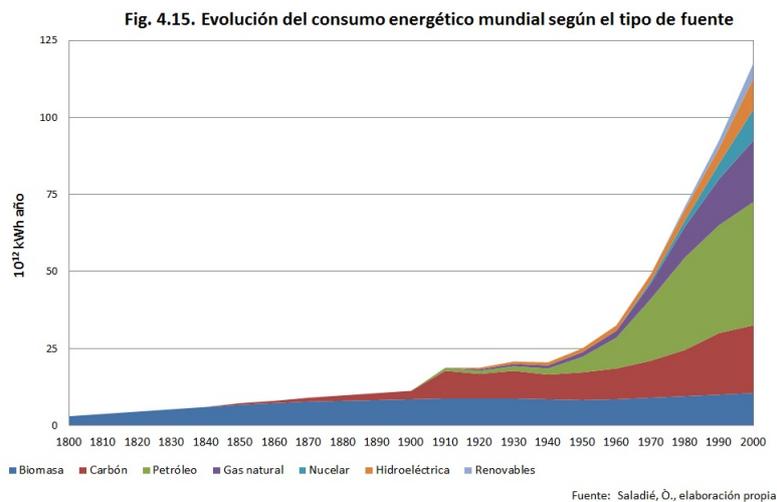


Figura 1.1: Energía producida en los últimos 50 años según su origen. Disponible en: [https://es.wikipedia.org/wiki/Consumo\\_y\\_recursos\\_energéticos\\_a\\_nivel\\_mundial](https://es.wikipedia.org/wiki/Consumo_y_recursos_energéticos_a_nivel_mundial).

Se puede comprobar que aunque ha aumentado la producción de energía renovable y nuclear no lo hacen al ritmo suficiente para poder reducir el consumo de combustibles fósiles y, en consecuencia, el uso de estos sigue aumentando.

Para ello también debemos solucionar el problema de su almacenamiento y del transporte, pues los combustibles fósiles son fáciles de almacenar y transportar pero las principales fuentes de energía renovables, a excepción de la biomasa, no pueden ser almacenadas ni transportadas por el ser humano. Es aquí donde aparece la importancia del hidrógeno como vector energético.

Un vector energético es aquel dispositivo o sustancia que permite almacenar energía y liberarla de forma controlada. Los vectores energéticos tradicionales son el carbón, el petróleo y

el gas natural. La principal alternativa a los combustibles fósiles en este aspecto es el almacenamiento de energía eléctrica en dispositivos tales como baterías, pilas y condensadores. Pero según cuales sean las necesidades se pueden utilizar vectores energéticos alternativos como el hidrógeno.

Es interesante el uso de hidrógeno como vector energético porque es limpio (reacciona con oxígeno emitiendo exclusivamente agua), renovable y eficiente. Los principales inconvenientes son su almacenamiento y que no es una fuente primaria de energía.

### 1.2. Una economía basada en el hidrógeno

La economía energética basada en el hidrógeno es aquella que pretende sustituir los combustibles fósiles en los que se basa la economía energética empleando el hidrógeno. Hay dos formas de entender la economía del hidrógeno:

1. Economía basada en la fusión nuclear de hidrógeno como principal fuente de energía.

2. Economía basada en la celda de hidrógeno como vector de energía y principal fuente de electricidad.

Como actualmente no se ha conseguido la fusión nuclear controlada de forma eficiente ni se prevé conseguirlo en el futuro más inmediato, al hablar de una economía basada en el hidrógeno nos solemos referir a la basada en la celda de hidrógeno, y es en lo que se centrará este trabajo.

La economía del hidrógeno esta basada en cuatro pilares, que se desarrollarán a lo largo de este trabajo:

1. Producción: El hidrógeno no se encuentra aislado de forma abundante en la naturaleza, sino que suele formar moléculas con otros elementos, por lo que es necesario producirlo. Para ello se necesitan grandes cantidades de energía. Todavía se tiene que trabajar para encontrar un método no contaminante que sea eficiente para producir hidrógeno a niveles industriales.

2. Almacenamiento: Debido a la baja densidad del hidrógeno es necesario encontrar sistemas de almacenamiento que permitan acumular grandes cantidades de hidrógeno sin necesitar un volumen demasiado grande. Este problema es especialmente importante en el vehículo, pues necesitas poder llevar suficiente el hidrógeno a bordo para que tenga una autonomía que se pueda acercar a la de los vehículos de gasolina.

3. Distribución: Para repostar los motores de los vehículos de hidrógeno se usarían hidrogeneras. El concepto es el mismo que el de las gasolineras, pero utilizando hidrógeno como combustible en lugar de gasolina, lo que requiere una tecnología más avanzada.

4. Uso del hidrógeno: Para convertir el hidrógeno en energía se utiliza la celda de hidrógeno. Se trata de una pila que almacena el hidrógeno en el ánodo. Al hacer circular electricidad, se rompen los enlaces del  $H_2$  y el  $H^+$  resultante reacciona con oxígeno liberando energía. Se pueden utilizar en vehículos o para generar electricidad.

Para poder entender bien como debe ser esta economía es importante conocer las necesidades que debe satisfacer. En la sociedad actual es evidente la enorme dependencia que tenemos de la energía para mantener los recursos y servicios a los que nos hemos acostumbrado. Esto

tiene dos consecuencias evidentes. La primera de ellas es que para sostener el modelo de vida actual necesitamos disponer en todo momento de la cantidad de energía y, aún más importante, de potencia energética suficiente para que puedan funcionar los recursos a los que estamos acostumbrados. El consumo energético en España es de 50-70 kWh diarios por persona, lo que supone una potencia media de 2-3 kW por persona. Además, el consumo energético lejos de disminuir sigue aumentando. Otra importante consecuencia es el impacto que tiene la energía en la economía global que hace que sea un factor clave en todas las crisis económicas sufridas en los últimos tiempos.

Si nos seguimos centrando en España nos encontramos con que la dependencia de los combustibles fósiles es de aproximadamente el 70-80%. Además el transporte supone el 40% del total de energía consumida y en este sector la dependencia del petróleo es todavía mayor, pues aunque se está haciendo un esfuerzo por promover el uso de vehículos eléctricos, estos aún no pueden competir ni a nivel económico, ni a nivel de prestaciones con los vehículos que utilizan motores de gasolina o diésel.

El hidrógeno se presenta como una alternativa real al sistema energético actual pues no es tóxico, no contamina, es muy abundante y no presenta apenas riesgos. Pero entonces, ¿Qué es lo que nos impide llegar a la economía del hidrógeno? ¿Qué retos e inconvenientes tenemos que afrontar? En e

### 1.3. Ventajas y desventajas del hidrógeno frente a otras energías

#### 1.3.1. Ventajas

1. Tiene un alto contenido de energía por unidad de masa, superior al de cualquier otro combustible. Contiene 120 MJ/Kg frente a los 51 MJ/Kg que contiene la gasolina.

2. La conversión de energía de la celda de hidrógeno en electricidad es muy eficiente, aproximadamente del 80 por ciento. En el caso del vehículo de hidrógeno la eficiencia de conversión en energía mecánica es del 64%, muy superior a la eficiencia del motor de gasolina que ronda el 20%. Esto se debe a que no es un proceso termodinámico como el que se da en los motores de combustión sino electro-químico

3. Es más fácil de almacenar que la electricidad.

4. No contamina ni consume recursos naturales. Se oxida al entrar en contacto con el oxígeno emitiendo  $H_2O$ . Teniendo en cuenta que una de los métodos más utilizados para producir hidrógeno es a partir de la hidrólisis del agua, solo estaríamos tomando agua de la naturaleza para devolverla posteriormente.

5. Tiene como único riesgo la explosividad pero es muy pequeño, su concentración en aire para que esto pasase debería ser superior al 75%, debido a su baja densidad y a la facilidad que tiene para dispersarse. Es por tanto un riesgo pequeño y fácil de controlar.

6. Las celdas de combustible hidrógeno necesitan muy poco mantenimiento y se cree que su vida útil sería mucho mayor que la de los motores actuales.

### 1.3.2. Desventajas

1. Debido a su baja densidad, su densidad energética es muy pequeña. La densidad energética del hidrógeno gaseoso en condiciones normales de presión y temperatura es de 0,01 MJ/L, muy por debajo de la gasolina que es de 35 MJ/L.

2. Para aumentar la densidad energética se licua el hidrógeno. Esto soluciona el problema de la densidad energética pero requiere mucha energía para conseguirlo.

3. Aunque el hidrógeno es un elemento muy abundante es difícil encontrarlo en grandes cantidades en forma útil, por lo que es necesario producirlo. Para conseguir que sea un combustible limpio se necesita que la energía utilizada para producirlo provenga de energías renovables o de energía nuclear de fusión.

4. Todavía no se han encontrado materiales que permitan acumular el hidrógeno suficiente para conseguir que sea una alternativa competitiva en el mundo de la automoción.

# Capítulo 2

## Producción de hidrógeno

El hidrógeno es un elemento muy abundante en la naturaleza, sin embargo, es muy difícil encontrarlo en grandes cantidades de forma aprovechable, pues normalmente se encuentra formando moléculas con otro elementos químicos. Por lo tanto, es necesario producirlo.

La producción de hidrógeno es un proceso costoso energéticamente pero tiene la ventaja de que se puede conseguir a partir de diferentes fuentes. Dependiendo del origen de su origen y del método empleado para producirlo, el hidrógeno se puede clasificar en hidrógeno limpio e hidrógeno sucio.

En este apartado se explicarán los métodos más importantes hoy en día. Empezando por los métodos convencionales y siguiendo por métodos alternativos, y que en algunos casos están aún en desarrollo, que son más respetuosos con el medio ambiente pero para los que todavía no se ha obtenido la eficiencia suficiente que los haga competentes a gran escala.

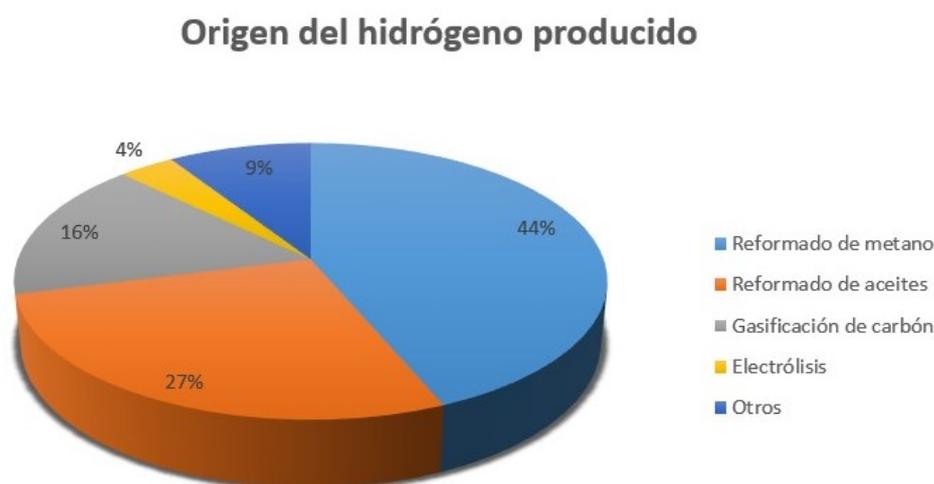


Figura 2.1: Métodos de obtención de hidrógeno

### 2.1. Métodos convencionales (hidrógeno sucio)

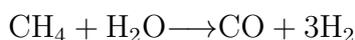
Los métodos más eficientes actualmente son aquellos en los que se obtiene el hidrógeno mediante el refinado de carbón o hidrocarburos. Pese a que tienen el gran inconveniente de que

se emiten gases de efecto invernadero casi todo el hidrógeno que se produce a nivel industrial se hace mediante estos métodos porque no todavía no se ha conseguido que los métodos que usan las energías renovables sean viables para su producción en grandes cantidades.

### Reformado de vapor de gas natural

Es el método más económico y, en consecuencia, el más utilizado (en Estados Unidos representa el 95 % del hidrógeno producido).

Se trata de un proceso termodinámico que consiste en la reacción de metano con vapor de agua a altas temperaturas, típicamente se lleva a cabo a una temperatura entre 800 y 900 °C. Se producen dos reacciones tras las cuales es necesario un proceso de purificación, dado que el hidrógeno obtenido en las reacciones no es puro. La primera reacción, la reacción de reformado, es un proceso endotérmico, su entalpía de reacción es de 205,82 KJ/mol, y se da en un catalizador.



Posteriormente se hace reaccionar el monóxido de carbono resultante con el vapor de agua. Obteniendo la siguiente reacción exotérmica:



Finalmente, se separa el dióxido de carbono del hidrógeno, mediante un lavado alcalino, y se purifica este último para poder ser utilizado, pues se requiere que el hidrógeno tenga una alta pureza.

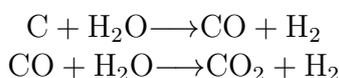
El refinado de gas natural tiene como gran ventaja eficiencia energética que se consigue, rondando el 70 %, y, en consecuencia, su bajo coste económico. Sus desventajas principales son la emisión de gases de efecto invernadero, además del dióxido de carbono emitido generado en el procesado hay que tener en cuenta que para reducir el coste las altas temperaturas se consiguen normalmente con la combustión de combustibles fósiles. Otro problema son los costes que supone la purificación del hidrógeno para su correcto uso.

### Gasificación del carbón

La gasificación de carbón fue el primer método de obtención de hidrógeno pero a día de hoy ha sido relevado por el reformado de vapor de gas natural y su importancia es mucho menor. Esto es debido a dos factores principales:

1. El coste del hidrógeno producido a partir del carbón es más elevado.
2. Las emisiones de CO<sub>2</sub> al gasificar el carbón son significativas.

Es un proceso parecido al anterior. En primer lugar se necesita gasificar el carbón para ello se calienta hasta 1000 °C. Posteriormente se hace reaccionar con oxígeno y vapor de agua obteniendo las siguientes reacciones.



Como se puede observar las reacciones son equivalentes a las del procesado de gas natural, pero en este caso en vez de conseguirse cuatro moles de hidrógeno por cada mol de carbono, tan solo se conseguirán 0,8 moles.

## 2.2. Producción a partir de biomasa

La biomasa es una fuente alternativa para la producción de hidrógeno. Tiene dos principales ventajas frente a los métodos convencionales, se trata de una fuente renovable y las emisiones de CO<sub>2</sub> son significativamente menores.

Los métodos más importantes a través de los cuales se puede producir hidrógeno a partir de biomasa son los siguientes:

### 2.2.1. Gasificación de la biomasa

Se calienta la biomasa a altas temperaturas en un reactor consiguiendo que los enlaces moleculares se rompan. El gas resultante está formado principalmente por hidrógeno, monóxido de carbono y metano. Posteriormente se hace reaccionar el metano con vapor de agua, siguiendo el mismo método que en el reformado de gas natural, obteniendo hidrógeno y dióxido de carbono.

Es uno de los métodos más avanzados de producción de hidrógeno a partir de energías renovables y permite la descentralización de la producción pues puede los residuos a partir de los cuales se forma la biomasa pueden ser empleados cerca de su punto de recogida.

### 2.2.2. Pirólisis de la biomasa

Este método consta de dos pasos. Primero se transforma la biomasa en bio-aceite. Posteriormente el bio-aceite obtenido se somete a un reformado de vapor para obtener hidrógeno.

El proceso de pirólisis consiste en calentar la biomasa a altas temperaturas en ausencia de oxígeno. Esto lleva a la descomposición de la biomasa en aerosoles, vapores y una sustancia y un sólido carbonizado. Dependiendo del producto final se quiera obtener, la pirólisis puede ser de dos tipos:

1. Convencional o lenta: Tanto el tiempo de calentamiento como el de residencia de los vapores (entre 5 y 30 minutos) son más lentos. Durante ese tiempo los vapores reaccionan entre si favoreciendo la formación de sólidos y líquidos. Se utiliza cuando se quiere conseguir carbón vegetal.

2. Rápida: Para ello se deben cumplir cuatro requisitos: que la velocidad de calentamiento sea de al menos 1000 °C/min, un control preciso de la temperatura, que tiempo de residencia sea corto, inferior a dos minutos, y enfriar rápido de los vapores condensables. Con este método se consigue bio-aceite.

Las ventajas de este método frente al de gasificación son el fácil transporte del bio-aceite y la posibilidad de fabricar carbón activo, que se puede utilizar almacenar hidrógeno, como se verá más adelante.

## 2.3. Alternativas para la producción de hidrógeno limpio

Los métodos que se han visto antes son los más utilizados a nivel industrial pero todos ellos conllevan emisiones de dióxido de carbono. Se está investigando en métodos de producción de

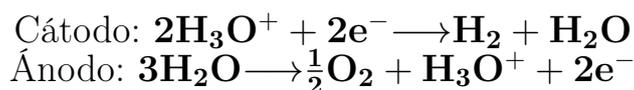
hidrógeno limpio aunque de momento ninguno de ellos puede competir a nivel económico con los métodos convencionales.

Estos métodos buscan conseguir hidrógeno separando las moléculas del agua en hidrógeno y oxígeno. De esta forma solo se emitiría oxígeno y se conseguiría hidrógeno sin ningún impacto negativo en la atmósfera. El problema es que para separar las moléculas de agua hace falta mucha energía y, para mejorar la eficiencia, se necesita recurrir a métodos contaminantes para conseguir esa energía.

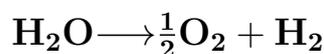
A continuación se verán los métodos más avanzados para producir hidrógeno limpio: la electrolisis y los ciclos de hidrólisis térmicas.

### 2.3.1. Electrolisis

Consiste en la separación de las moléculas de agua en  $H_2$  y  $O_2$ , utilizando electricidad. Para ello se utiliza una pila en la que el ánodo y el cátodo se sumergen en una solución de  $H_2O$ , a la que se le suele añadir sales, para variar la composición del agua con el objetivo de acelerar la reacción. El hidrógeno se forma en el cátodo mientras que el oxígeno se forma en el ánodo siguiendo las siguientes reacciones:



Combinando ambas reacciones se consigue la separación del agua en oxígeno e hidrógeno:



La eficiencia del proceso de electrolisis es de aproximadamente el 75 %. Pero al usar electricidad para calcular la eficiencia real del proceso hay que tener en cuenta la eficiencia de producción de energía eléctrica. Teniendo en cuenta se obtiene que la eficiencia del proceso total varía 25 al 45 % dependiendo de la fuente de energía incluso siendo algo menor para energías renovables. Lo que hace que no sea viable producir hidrógeno en grandes cantidades mediante este método.

Sin embargo, la electrolisis es muy efectiva para producir pequeñas cantidades de hidrógeno. Además al usar electricidad no presenta las restricciones geográficas que sí presentan los procesos térmicos. Lo que permite descentralizar la producción de hidrógeno, aunque su producción sea en pequeñas cantidades, evitando los costes de transporte.

Si este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas se consigue aumentar la eficiencia, debido a que la energía de disociación del agua es menor al aumentar la temperatura. De esta forma también se acelera el proceso por el aumento de la energía cinética de las partículas a altas temperaturas.

Otra forma de mejorar la eficiencia de la electrolisis es alimentando el ánodo con gas natural. El oxígeno que se forma en el ánodo reacciona con el monóxido de carbono formando dióxido de carbono. De esta forma se despolariza el ánodo y se favorece la circulación de corriente. Aunque de este modo el proceso no queda libre de emisiones de  $CO_2$ .

En las células de alta eficiencia se ha llegado a aumentar la eficiencia de la electrolisis hasta el 90%. Si esto se consiguiera a gran escala, permitiría al hidrógeno producido mediante la hidrólisis competir con la gasolina como combustible.

### 2.3.2. Ciclos de hidrólisis térmicas

En estos ciclos se busca, al igual que en la electrolisis, se busca conseguir hidrógeno utilizando agua como fuente. Para ello se introduce el agua en un reactor en el que se hace reaccionar con otra molécula a alta temperatura. Esto da lugar a ciclos termoquímicos en los que el agua y el hidrógeno y el oxígeno son separados y las moléculas con las que reaccionan se recuperan pudiendo ser utilizadas en un nuevo ciclo.

Este método de producción de hidrógeno tiene la ventaja de que se puede utilizar la energía solar concentrada como fuente térmica, aunque algunos reactores usan la energía nuclear, y su eficiencia puede llegar a ser de aproximadamente el 50%, sustancialmente superior a la que se consigue con la electrolisis si se utilizan energías renovables. Aunque es un proceso más complejo y que requiere un mayor control de las condiciones de reacción que esta.

Existen más de doscientos ciclos conocidos pero solo se han desarrollado los que son potencialmente más eficientes. Para ello se considera el número de pasos del ciclo, los elementos necesarios y la abundancia de estos, la temperatura máxima necesaria para que se produzca el ciclo y el impacto medioambiental. Los ciclos más importantes son:

1. Ciclos de la familia del azufre. El más importante es el ciclo de yodo-azufre que se desarrollará a continuación.

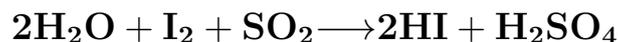
2 Ciclos de óxidos de metal volátil. Como el óxido de zinc o el óxido de cadmio.

3. Ciclos de óxido de metal no volátil. Los más utilizados son el óxido de hierro y el óxido de cesio.

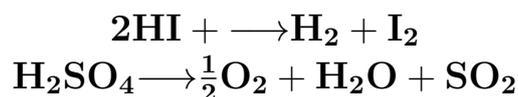
#### ciclo del yodo-azufre

Para que se puedan entender mejor estos ciclos se explicará el ciclo de yodo-azufre, por ser uno de los más utilizados y con una mayor eficiencia, además de ser un proceso relativamente sencillo pues solo consta de dos pasos.

Primero se hace reaccionar el agua con dióxido de azufre y yodo obteniendo la siguiente reacción:



Posteriormente se separan los productos y se disocian sometiéndolos a altas temperaturas. Obteniendo por un lado hidrógeno y por otro oxígeno.



Como se puede ver en las reacciones, se recuperan los productos iniciales por lo que se pueden reutilizar para repetir el ciclo teniendo que añadir solo agua que se recupera en un 50 %.

El ciclo del yodo-azufre se ha realizado a escala de laboratorio en Estados Unidos y Japón llegando a obtener una eficiencia máxima del 38 %.

# Capítulo 3

## Almacenamiento de hidrógeno

Uno de los mayores retos a los que tenemos que enfrentarnos para conseguir llegar a una economía del hidrógeno es su almacenamiento. Presenta varios problemas, quizá el más importante sea que, debido a su baja densidad, ocupa mucho volumen. Esto sería un problema sobre todo en los motores de hidrógeno en los que se necesita almacenar el hidrógeno en un espacio reducido.

Se pueden distinguir dos formas de almacenar el hidrógeno según el emplazamiento de este: in situ y móvil. El primero es un almacenamiento fijo que se utiliza para conseguir energía y calor. El segundo es el utilizado en los vehículos de hidrógeno y también se lo conoce como almacenamiento *on-board*.

Este apartado constará de dos partes. En la primera se presentarán las distintas formas de almacenamiento de hidrógeno. En la segunda se explicarán los objetivos tecnológicos del almacenamiento *on-board*.

### 3.1. Sistemas de almacenamiento de hidrógeno

#### 3.1.1. Hidrógeno comprimido

La forma más común de almacenar el hidrógeno es en forma de gas comprimido en tanques que llegan a operar a una presión de 20MPa.

Tiene la ventaja de ser una forma fácil y económica de transportar el hidrógeno. El gran problema que presenta es la densidad del hidrógeno en forma gaseosa, por debajo de los  $40\text{kg/m}^3$ , inferior a la de otras formas de almacenamiento, en estado líquido su densidad es de  $70,8\text{kg/m}^3$ . Para aumentar su densidad y que el volumen requerido para su almacenamiento sea aceptable, es necesario someterlo a altas presiones, lo que lleva a arriesgarse a un peligro de explosión, aunque puede controlarse bien.

El material utilizado para fabricar el tanque de hidrógeno comprimido debe presentar una alta resistencia a la tracción, para soportar las altas presiones, y ser ligero, para facilitar su transporte. Además, es imprescindible que no reaccione con el hidrógeno y que sea impermeable a este.

El proyecto HYCOMP se desarrolló en la Unión Europea con la intención de desarrollar dispositivos de almacenamiento de hidrógeno comprimido tanto para almacenamiento estacio-

nario, como puede ser en las hidrogeneras, como para el transporte de hidrógeno o el uso en vehículos. Se llegó a la conclusión de que los materiales más apropiados son las fibras de carbono.

### 3.1.2. Hidrógeno líquido

Una forma de reducir el volumen que ocupa el hidrógeno es almacenándolo en estado líquido, con lo que se llegaría a conseguir una densidad de hasta 4 veces la del hidrógeno en estado gaseoso.

El principal problema que presenta este sistema de almacenamiento es que la temperatura de licuación del hidrógeno es de 21K, por lo que se necesita mucha energía para mantenerlo a unas temperaturas tan bajas y para evitar la evaporación flash. Lo que reduce significativamente la eficiencia del energía producida.

### 3.1.3. Almacenamiento por absorción

Por último se presenta se la opción del almacenamiento reversible de hidrógeno por absorción. Esto se puede producir de dos formas: por medio de la quimisorción, en caso de que el hidrógeno reaccione con las moléculas del material cambiando su naturaleza química, o por medio de la fisisorción, en caso de que la naturaleza química del hidrógeno permanezca inalterada.

Los materiales más utilizados para el almacenamiento de hidrógeno por absorción son:

#### Hidruros metálicos

Son los materiales más prometedores para el almacenamiento de hidrógeno desde hace décadas. Existen más de 50 metales en la tabla periódica con la capacidad de absorber hidrógeno pero no todos tienen el potencial para absorber hidrógeno a nivel industrial. Para que sean competentes se necesita que puedan absorber el hidrógeno a temperaturas moderadas, entre 10 y 100 °C, y que las presiones de carga y descarga no sean demasiado altas.

Los hidruros se pueden formar con metales puros, como el magnesio, o con aleaciones. Las aleaciones utilizadas están compuestas por un elemento A con una afinidad alta con el hidrógeno y otro elemento B, normalmente níquel, con baja afinidad. Se clasifican según la proporción de los elementos A y B. Las proporciones habituales son:  $AB_5$  (ejemplo:  $LaNi_5$ ),  $AB$  (ejemplo:  $FeTi$ ),  $A_2B$  (ejemplo:  $Mg_2Ni$ ),  $AB_2$  (ejemplo:  $ZrV_2$ ). Se busca que la relación de proporcionalidad entre el hidrógeno y el metal sea por lo menos de  $H/M=2$ ; se han llegado a conseguir hidruros con una proporción  $H/M=4,5$  como el  $BaReH_9$ .

Para llevar a cabo el almacenamiento se sigue el siguiente proceso. El hidrógeno es absorbido en la superficie por fisisorción, parte del hidrógeno reacciona con el metal utilizado, primero disociándose y posteriormente siendo absorbido por quimisorción. Finalmente ocupa espacios por debajo de la superficie del metal. Cuando se necesita utilizar el hidrógeno, se somete a cambios de temperatura o de presión para descargarlo del metal.

Este tipo de almacenamiento presenta algunos problemas importantes. Los hidruros metálicos se rompen después de varios usos y pueden reaccionar con las impurezas del hidrógeno, como el oxígeno o el monóxido de carbono. Además la carga y la descarga son lentas, para solucionarlo se emplea el uso de catalizadores.

### Hidruros químicos

Una alternativa viable es el almacenamiento en hidruros químicos. Para liberar el hidrógeno se hacen reaccionar el hidruro con agua obteniendo en la reacción un hidróxido e hidrógeno puro.

Ejemplo (hidruro de litio):  $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{LiOH}$

Los hidruros químicos se pueden almacenar a temperatura y presión ambiente, pero es necesario tomar algunas precauciones pues pueden reaccionar con el vapor de agua del aire y, si el día es muy húmedo, podría calentarse mucho y llegar a incendiarse. Para evitar estos riesgos, se mezclan con aceites minerales obteniendo una mezcla líquida llamada "slurry".

Estos líquidos son más seguros y más fáciles de almacenar que el hidrógeno líquido, además su densidad gravimétrica es mayor, según que hidruro utilicemos, que la de este.

Se tiene que utilizar un aceite mineral ligero y evitar que las partículas del hidruro se depositen en el fondo. Para ello se utiliza un dispersante.

## 3.2. Objetivos técnicos del almacenamiento a bordo establecidos por el DOE

En 2002 el Departamento de Energía de Estados Unidos (Department Of Energy, DOE), en colaboración con USCAR (US Council for Automotive Research), presentaron en público el proyecto FreedomCar para trabajar en el almacenamiento de hidrógeno para los coches de hidrógeno (Ver referencias dentro de [1]).

En 2003 se presentaron los objetivos a alcanzar con este proyecto para los años 2010 y 2015, con la intención de conseguir vehículos con unas prestaciones similares a un vehículo de gasolina promedio, especialmente en la autonomía del vehículo.

Aunque desde el año 2003 las características y el almacenamiento de hidrógeno de los vehículos de hidrógeno ha ido mejorando, no lo ha hecho a la velocidad suficiente para alcanzar los objetivos del DOE de 2003.

En 2017 el DOE presentó nuevos objetivos para el vehículo de hidrógeno para los años 2020 y 2025 [2] (aunque los objetivos ya se habían modificado previamente en el año 2009). Analicemos los datos más importantes que se pueden extraer de los objetivos del DOE en 2017.

La capacidad energética del hidrógeno se encuentra entre 120 y 140 MJ/kg. Si la comparamos con la de la gasolina, que es de 35 MJ/kg, vemos que la capacidad energética del hidrógeno puede llegar a ser hasta 4 veces mayor que la del hidrógeno. Pero la densidad de la gasolina es mucho mayor que la del hidrógeno y lo que nos interesa es que almacenar la suficiente energía en un volumen adecuado para el motor de un coche, por lo que vamos a comparar son las densidades energéticas. Para el año 2020 el coche de hidrógeno debería tener una densidad energética de 1 kWh/L, la densidad energética de la gasolina es un poco inferior, de 0,97 kWh/L, por lo tanto ya se podrían fabricar coches de hidrógeno con una autonomía similar o incluso superior a los vehículos de gasolina (el Hyundai Nexu, primer coche de hidrógeno fabricado en masa, tiene una autonomía de 750 km). La densidad energética final que se pretende alcanzar es de 1,7 kWh/L.

El precio del combustible en 2020 debe ser 10 dólares/kWh, lo que supone un precio 4 veces superior al de la gasolina. Por otro lado, en 2020 se tiene que llenar el depósito de un coche en 3-5 min. Esto ya se ha conseguido en algunos de los modelos fabricados recientemente. Supone un tiempo de llenado algo superior al de un motor de gasolina o diésel, pero significativamente inferior al tiempo de llenado de un coche eléctrico.

Otro dato a tener en cuenta son las pérdidas de combustible cuando el vehículo se encuentra inactivo. Cuando el vehículo se encuentra inactivo, lleno a un 95 % de su capacidad, el objetivo para 2020 es que las primeras pérdidas no se produzcan hasta los 7 días de inactividad. Se pretende mejorar esto hasta llegar a los 14 días de inactividad sin pérdidas. En caso de que el coche se encontrará inactivo durante 30 días las pérdidas (según el objetivo final del DOE, que ya se debería cumplir en 2020) serían del 10 %.

3.2. OBJETIVOS TÉCNICOS DEL ALMACENAMIENTO A BORDO ESTABLECIDOS POR EL DOE

Table 1. Technical System Targets: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles <sup>a</sup> (updated May 2017)				
Storage Parameter	Units	2020	2025	Ultimate
<b>System Gravimetric Capacity:</b> Usable, specific-energy from H <sub>2</sub> (net useful energy/max system mass) <sup>b</sup>	kWh/kg (kg H <sub>2</sub> /kg system)	1.5 (0.045)	1.8 (0.055)	2.2 (0.065)
<b>System Volumetric Capacity:</b> Usable energy density from H <sub>2</sub> (net useful energy/max system volume) <sup>b</sup>	kWh/L (kg H <sub>2</sub> /L system)	1.0 (0.030)	1.3 (0.040)	1.7 (0.050)
<b>Storage System Cost :</b>  • Fuel cost <sup>c</sup>	\$/kWh net (\$/kg H <sub>2</sub> ) \$/gge at pump	10 333 4	9 300 4	8 266 4
<b>Durability/Operability:</b> • Operating ambient temperature <sup>d</sup> • Min/max delivery temperature • Operational cycle life (1/4 tank to full) • Min delivery pressure from storage system • Max delivery pressure from storage system • Onboard Efficiency <sup>e</sup> • "Well" to Powerplant Efficiency <sup>f</sup>	°C °C Cycles bar (abs) bar (abs) % %	-40/60 (sun) -40/85 1500 5 12 90 60	-40/60 (sun) -40/85 1500 5 12 90 60	-40/60 (sun) -40/85 1500 5 12 90 60
<b>Charging / Discharging Rates:</b> • System fill time <sup>g</sup> • Minimum full flow rate (e.g., 1.6 g/s target for 80kW rated fuel cell power) • Average flow rate • Start time to full flow (20°C) • Start time to full flow (-20°C) • Transient response at operating temperature 10%–90% and 90%–0% (based on full flow rate)	min (g/s)/kW (g/s)/kW s s s	3-5 0.02 0.004 5 15 0.75	3-5 0.02 0.004 5 15 0.75	3-5 0.02 0.004 5 15 0.75
Fuel Quality (H <sub>2</sub> from storage) <sup>h</sup> :	% H <sub>2</sub>	Meet or exceed SAE J2719		
<b>Dormancy:</b> <sup>i</sup> • Dormancy time target (minimum until first release from initial 95% usable capacity) • Boil-off loss target (max reduction from initial 95% usable capacity after 30 days)	Days %	7 10	10 10	14 10
<b>Environmental Health &amp; Safety:</b> • Permeation & leakage <sup>j</sup> • Toxicity • Safety	- - -	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Meet or exceed SAE J2579 for system safety</li> <li>• Meet or exceed applicable standards</li> <li>• Conduct and evaluate failure analysis</li> </ul>		

Figura 3.1: Objetivos del almacenamiento de hidrógeno *on board* establecidos por el DOE [2]



# Capítulo 4

## El uso del hidrógeno: La pila de hidrógeno

Para poder utilizar el hidrógeno se necesita convertir la energía química que acumula el hidrógeno en energía térmica, eléctrica o mecánica, según cuales sean las necesidades. Para ello se utiliza la pila, o celda, de hidrógeno. En ella se produce una reacción inversa a la hidrólisis, el hidrógeno reacciona con oxígeno liberando agua y energía.

### 4.1. Historia

La celda de hidrógeno fue diseñada por el científico y jurista galés Sir William Robert Grove (1811-1896) en el año 1839.

Grove utilizó cuatro cubetas, que llenó hasta la mitad con una disolución de agua y ácido sulfúrico y dos cavidades, una con hidrógeno y otra con oxígeno, con un electrodo de platino en cada una de ellas, tal como se observa en la figura.

Al introducir hidrógeno y oxígeno en cada cubeta, Grove observó que se producía una reacción de oxidación que generaba una corriente eléctrica con una baja diferencia de potencial en cada cubeta. Para aumentar la diferencia de potencial unió en serie las cubetas. Este experimento fue publicado en la edición de diciembre de 1838 de *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, con el nombre de celda voltaica.

Al realizar pruebas con esta pila, Grove observó que el hidrógeno y el oxígeno utilizados para generar energía eran mucho mayores que lo que se podía generar utilizando la reacción inversa con la energía obtenida. Es decir, la eficiencia de la pila era muy baja. Esto sumado a la primera perforación del primer pozo industrial de petróleo en 1859 y a la aparición del motor interno de combustión en 1876 hicieron que la pila fabricada por Grove quedara como una mera anécdota.

La idea fue rescatada un siglo después cuando la NASA se interesó en el uso de hidrógeno como combustible en el proyecto Géminis. En 1959, un equipo liderado por Harry Irhig consiguió fabricar una celda de hidrógeno con una potencia de 15 kW (Anteriormente, en 1939, Francis Bacon había conseguido una celda de hidrógeno que funcionaba a 5 kW).

En 1993 aparecen los primeros autobuses que funcionan con pila de hidrógeno. Este hecho hizo que varias empresas se interesaran en la idea de fabricar vehículos que funcionen con pilas de hidrógeno y, a partir de entonces la importancia de la pila de hidrógeno ha sido mucho mayor.

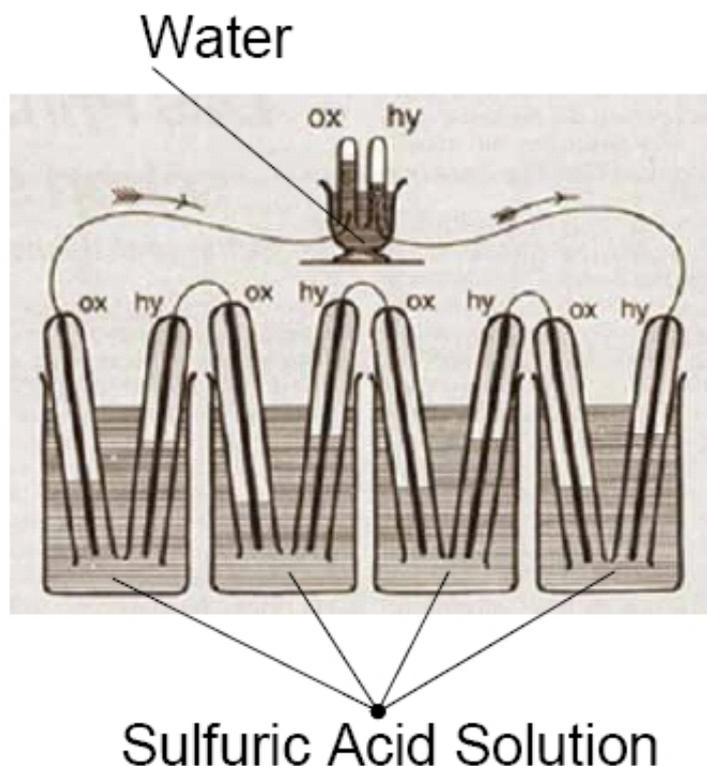


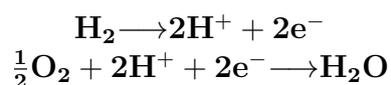
Figura 4.1: Experimento de Grove para la obtención de hidrógeno. Disponible en: [https://es.wikipedia.org/wiki/Pila\\_de\\_combustible](https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_combustible)

## 4.2. Funcionamiento

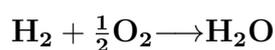
Una pila de hidrógeno está compuesta por el ánodo, en el que se encuentra el hidrógeno, el cátodo, en el que se encuentra el oxígeno, y una membrana electrolítica (la membrana tiene dos funciones: separar los dos reactivos y permitir el flujo de iones, actuando como electrolito).

En el ánodo debe haber un catalizador que separa los electrones y los protones del hidrógeno. Los protones atraviesan la membrana mientras que los electrones son obligados a pasar por un circuito generando corriente eléctrica. Al llegar ambos al cátodo reaccionan con el oxígeno generando agua. Veamos como son las reacciones que tienen lugar dentro de la celda de hidrógeno.

Nos interesa separar la reacción directa del hidrógeno con el oxígeno en dos reacciones, la primera de oxidación y la segunda de reducción, para así poder aprovechar el flujo de electrones:



Al combinar ambas reacciones vemos como, efectivamente, obtenemos a reacción de combustión directa del hidrógeno y el oxígeno, que sería la siguiente:



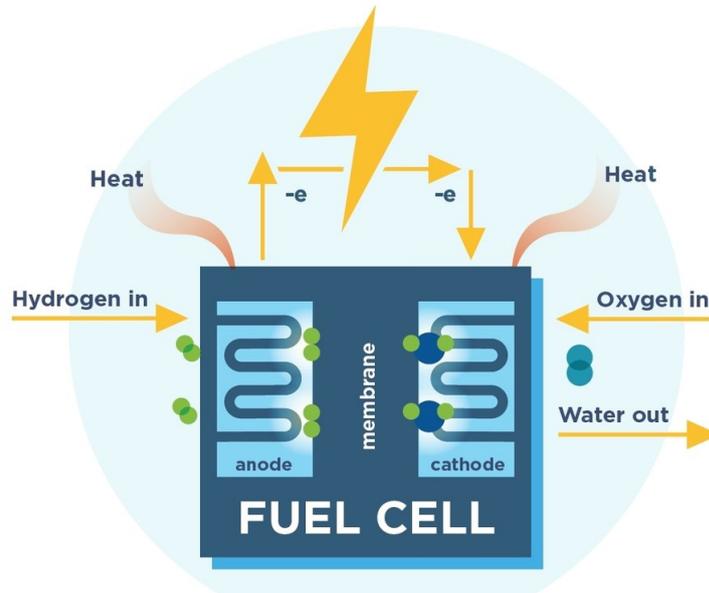


Figura 4.2: Esquema de la celda de hidrógeno

### 4.3. Tipos de celdas de hidrógeno

Existen varias formas de catalogar las pilas de hidrógeno. La más habitual es según cual sea el material utilizado para fabricar la membrana electrolítica.

#### 4.3.1. Según el electrolito utilizado

##### Pilas con membrana alcalina como electrolito

Las llamadas pilas de intercambio de protones (PEM) son la opción más utilizada, y la más viable, en el transporte. Utilizan una fina membrana polimérica capaz de conducir los iones, pero que impide el paso de los electrones, como electrolito. Mientras que como catalizador se utiliza platino sobre un sustrato carbonoso.

Estas pilas tienen como ventaja su alta eficiencia, que oscila entre el 40 y el 60 %, una buena densidad de corriente y, principalmente su baja temperatura de operación (60-80 °C), si lo comparamos con otros tipos de pilas de hidrógeno.

##### Pilas alcalinas

El electrolito utilizado en estas pilas es una base fuerte, normalmente se utiliza hidróxido de potasio en solución acuosa, en una matriz de amianto.

En estas pilas no se necesitan materiales preciosos como catalizadores sino que pueden utilizarse diversos materiales como níquel u óxidos metálicos (aunque también se pueden usar metales preciosos como el platino el oro o la plata), lo que reduce de forma notable su precio de producción.

Otras importantes ventajas que presentan son la temperatura de operación que presentan (pueden funcionar por debajo de los 120 °C) y la alta velocidad de reacción, que lleva a tener una eficiencia de entorno al 70 %.

En cuanto a las desventajas, la más importante es que reacciona con el dióxido de carbono disminuyendo la vida útil considerablemente. Esto supone que para que la pila funcione correctamente no se puede utilizar oxígeno de la atmósfera directamente, sino que hay que aislarlo previamente lo que supone un alto coste.

### Pilas de ácido fosfórico

En estas pilas se utiliza ácido fosfórico puro retenido en una matriz como electrolito. Como catalizador se usa platino crecido sobre carbono poroso.

Fueron las primeras pilas de hidrógeno comercializadas pero su uso ha disminuido considerablemente por ser caras, debido al uso de platino, y pesadas. Además su eficiencia no llega a ser superior al 40 % y no pueden operar por debajo de los 200 °C, porque el ácido fosfórico no conduce por debajo de esta temperatura.

### Pilas de carbonatos fundidos

Estas pilas usan como electrolito carbonato fundido en una matriz cerámica de óxido de aluminio y litio. No es necesario que los catalizadores estén formados por metales preciosos debido a que a la temperatura a la que actúan (600-700 °C) las cinéticas de reacción mejoran lo suficiente para poder utilizar metales no nobles.

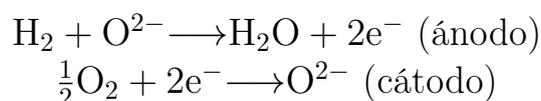
Las principales ventajas que presentan son su alta eficiencia, entre el 60 y el 85 %, y que por las temperaturas a las que opera no es necesario separar el hidrógeno antes de introducirlo en la pila.

Sus desventajas, también consecuencia de las altas temperaturas de operación, son el gasto que supone alcanzar dichas temperaturas y la vida útil que tienen.

### Pilas de óxido sólido (SOFC)

En este caso el material utilizado como electrolito es una membrana cerámica, sólida, no porosa de óxido de circonio dopada con Ytrio. El ánodo se fabrica con una aleación de circonio con óxidos de níquel o cobalto y el cátodo se fabrica con estroncio dopado con óxido de manganeso.

En este tipo de pilas el reactivo que se mueve a través de la membrana son los iones de oxígeno,  $O^{2-}$ , que reaccionan con el hidrógeno en el ánodo. Las reacciones químicas que tienen lugar en estas pilas son las siguientes:



El principal problema de estas pilas es su temperatura de operación que asciende hasta los 1000 °C. Lo que supone un gasto de energía importante para alcanzar la temperatura de funcionamiento y reduce la vida útil de la pila, al estropearse antes los materiales debido a las altas temperaturas. Para que sean viables se utilizan en plantas grandes en las que se cogeneran

electricidad y energía térmica, pudiendo alcanzar de esta manera eficiencias entre el 60 y el 85 %.

## 4.4. Aplicaciones

Las celdas de hidrógeno se utilizan para suministrar energía de diferentes maneras, dependiendo de las necesidades que tengan que cubrir. Dependiendo de la potencia requerida se pueden dar los siguientes usos:

### 4.4.1. Celdas de hidrógeno portátiles

Para usos portátiles se suelen usar celdas de hidrógeno con una potencia de hasta 100W.

Las celdas de hidrógeno con una potencia inferior a 10W se pueden utilizar para alimentar aparatos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, tabletas, cámaras, etc.

Las celdas algo más potentes, entre 10 y 100 W, se utilizan como suplemento energético en caso de emergencia para dispositivos militares, dado que son unos dispositivos muy ligeros y fáciles de transportar. También se utilizan celdas con esta potencia para aparatos electrónicos de mayor tamaño como ordenadores portátiles o impresoras o para iluminación.

Presentan ciertas ventajas frente a las baterías eléctricas convencionales: Son más ligeras, su tiempo de duración es significativamente superior, permiten una recarga rápida y operan fuera de la red, por lo que en caso de que esta falle pueden seguir utilizándose.



Figura 4.3: Celda de hidrógeno portátil. Disponible en: <https://www.fayerwayer.com/2010/06/horizon-minipak-cargador-de-gadgets-portatil-que-emplea-celdas-de-combustible-de-hidrogeno/>

### 4.4.2. Transporte

Uno de los usos más importantes de la celda de hidrógeno son los motores de los vehículos que utilizan el hidrógeno como combustible. Este tema se desarrollará con más profundidad en el siguiente capítulo pero veremos ahora de forma breve las distintas posibilidades según la potencia de la pila:

1. Las celdas con una potencia entre 0,1 y 1 kW se utilizan para alimentar vehículos ligeros como bicicletas, *scooters* o sillas de ruedas.

2. Con pilas de potencia entre 1 y 100 kW se pueden alimentar motocicletas, pequeños coches y pequeños yates.

3. Para coches y autobuses medianos se necesitan pilas de 10 a 100 kW.

4. Con pilas de 100 a 1000 kW se puede mover vehículos destinados al transporte de largo recorrido tales como autobuses, camiones, trenes o barcos navales.

### 4.4.3. Aplicaciones estacionarias

Se trata de aparatos que han sido diseñados para ser utilizados de forma estacionaria pues es más difícil moverlos, debido principalmente a que son más pesadas. Existen dos tipos, las unidades CHP y las UPS.

Las unidades CHP (Combined Heat and Power) producen una combinación de electricidad y calor. Su principal uso es la alimentación de las viviendas tanto en la calefacción como en el circuito eléctrico.

Las unidades UPS (Uninterruptible Power Supply) o SAI en castellano (Sistemas de alimentación interrumpida), se utilizan en caso de emergencia cuando se interrumpe la red eléctrica.

# Capítulo 5

## El vehículo de hidrógeno

Ante la necesidad de prescindir de los combustibles fósiles para la producción de energía aparecen dos alternativas para sustituir los motores de gasolina y diésel, dominantes en la actualidad: el vehículo eléctrico y el vehículo de hidrógeno.

El vehículo de hidrógeno utiliza una batería eléctrica para generar la energía mecánica necesaria para mover el coche mientras que el vehículo de hidrógeno utiliza la celda de hidrógeno para producir energía eléctrica que posteriormente es transformada en energía mecánica.

Actualmente los vehículos de hidrógeno se están empezando a comercializar pero todavía no pueden competir con los coches eléctricos. Cuando hablamos de vehículos de hidrógeno lo hacemos como una opción para el futuro cercano que se está empezando a poner en marcha.

En este capítulo se explicará el vehículo de hidrógeno y su situación actual. Posteriormente se verá brevemente el vehículo eléctrico para finalmente poder hacer una comparativa entre ambos.

### 5.1. Funcionamiento

El coche de hidrógeno utiliza un motor de combustión, al igual que los coches tradicionales que utilizan un motor de combustión interna. Pero en este caso el combustible es el hidrógeno por lo que las emisiones resultantes de la reacción son exclusivamente agua. Esto supone un vehículo de emisión cero, es decir no emite gases ni partículas contaminantes.

La pila de hidrógeno convierte el hidrógeno en energía eléctrica, tal como se ha visto en el capítulo anterior. Este proceso tiene una eficiencia del 80 %. Posteriormente un motor eléctrico transforma la energía eléctrica en energía mecánica con una eficiencia del 80 %. En consecuencia, el motor de celda de hidrógeno tiene una eficiencia energética del 64 %. Esta eficiencia es inferior a la del coche eléctrico, que tiene una eficiencia del 72 %.

Si comparamos la eficiencia del motor de hidrógeno con los motores de combustión interna podemos ver que los motores de combustión interna alcanzan su punto de máxima eficiencia cuando se acercan a su máxima potencia mientras que las pilas de hidrógeno tienen mayor rendimiento a cargas parciales. Teniendo en cuenta que los motores de los vehículos trabajan la mayor parte del tiempo a cargas parciales, la eficiencia de las pilas de hidrógeno es mucho mayor que el de los motores de combustión interna, pudiendo llegar a duplicar la eficiencia de este.

En la figura 5.1 se puede ver que la pila hidrógeno llega a su eficiencia máxima (58,81 %) a

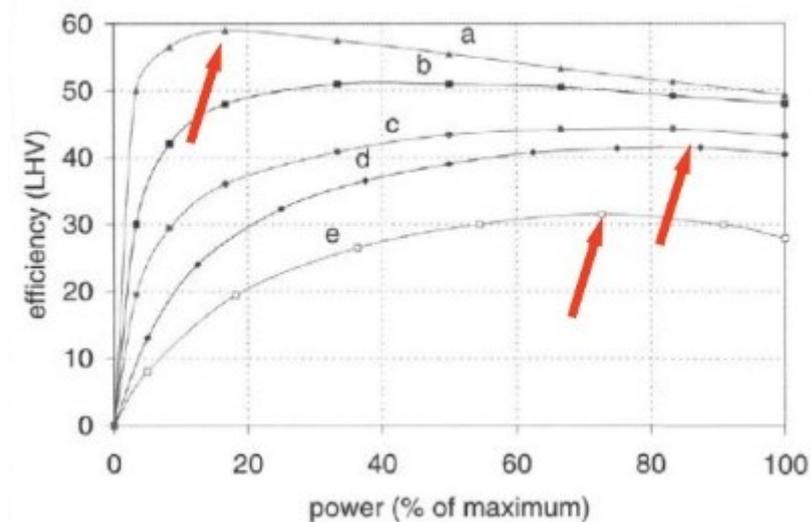


Figura 5.1: Eficiencia energética de los distintos combustibles [3].

una porcentaje de potencia del 16,67% de su potencia máxima. En el caso del diésel el máximo de eficiencia (41,54%) a un 85,74% de su potencia máxima y en el caso de la gasolina, actúa con una eficiencia máxima (31,65%) al 72,69%.

## 5.2. Hidrogeneras

Las hidrogeneras son las estaciones donde se llenan los tanques de hidrógeno de los vehículos [4]. Su funcionamiento es similar al de una gasolinera pero en este caso el combustible utilizado es el hidrógeno, lo que hace necesaria una tecnología más avanzada que en el caso de almacenar combustibles fósiles. En la hidrogenera se almacena hidrógeno en estado gaseoso en tanques a una presión de 350 bares y tiene surtidores similares a los de una gasolinera con los que se llenan los vehículos.



Figura 5.2: Hidrogenera. Disponible en: [https://es.wikipedia.org/wiki/Estación\\_de\\_hidrógeno](https://es.wikipedia.org/wiki/Estación_de_hidrógeno)

La primera hidrogenera en España se construyó en el año 2003, en Madrid. El objetivo era

abastecer a los 4 autobuses con motor de hidrógeno que circulaban en ese momento en Madrid.

Actualmente existen 6 hidrogeneras en España (situadas en: Huesca, Barbastro, Zaragoza, Albacete, Puertollano y Sevilla) y otras 3 es en desarrollo. La escasez de hidrogeneras supone un problema a la hora de comercializar coches de hidrógeno en España pues hace que mucho más difícil repostar un coche de hidrógeno que un coche eléctrico o un coche convencional.

A principios de 2018 existían 328 hidrogeneras en todo el mundo, según los datos de h2station.org. 139 se encontraban en Europa, 118 en Asia y 68 en América del Norte. Si nos centramos en los países con más hidrogeneras en el mundo nos encontramos con que Japón lidera la clasificación con 96 hidrogeneras, seguido de Estados Unidos (65) Y Alemania (56). Entre estos tres países suman más de la mitad del total de las hidrogeneras en el mundo, dejando claro que son los países que apuestan por los vehículos de hidrógeno de cara a un futuro próximo.

El mayor problema de las hidrogeneras es el gasto que supone su construcción. El coste se sitúa entre medio y un millón de euros, lo que supone una inversión demasiado grande teniendo en cuenta que todavía no hay los suficientes vehículos de hidrógeno en circulación como para poder amortizar el gasto.

### 5.3. Vehículos de hidrógeno en la actualidad

Los vehículos de hidrógeno son más un proyecto de futuro que una realidad. En el caso de los coches se están empezando a comercializar en masa algunos modelos en distintos países del mundo. También llegarán en un futuro cercano autobuses y trenes (ya se han puesto en funcionamiento algunos prototipos de ambos) [5]. Más lejano parece el uso de barcos y, sobretodo, aviones ya que la mayoría de proyectos se encuentran en vías de desarrollo.

En esta sección veremos algunos de los vehículos y proyectos con mayor impacto en la actualidad y la situación en la que se encuentra el desarrollo de los distintos tipos de vehículos:

#### 5.3.1. Coches de hidrógeno

Varias empresas de automóviles están desarrollando modelos de coches de hidrógeno, algunos de los cuales ya están siendo distribuidos en masa. Aún no pueden competir en el mercado con los coches eléctricos pues tan solo hay tres modelos en el mercado: Hyundai Nexó, Toyota Mirai y Honda Clarity FCEV; aunque se están desarrollando otros modelos que saldrán pronto al mercado. Estos son los modelos más relevantes de coches de hidrógeno:

##### Hyundai Nexó

Hyundai siempre ha sido una empresa puntal en la producción de coches de hidrógeno. En el año 2013 salió a la venta el Hyundai ix35 fuel cell, convirtiéndose en el primer coche de hidrógeno producido en masa.

En 2018 puso a la venta un nuevo modelo, el Hyundai Nexó. Este modelo es el primer coche de pila de hidrógeno disponible en el mercado español. Destaca especialmente por su autonomía, 666 km, comparable a la autonomía un coche convencional. Además cuenta con un motor con una potencia máxima de 120 kW. Su precio es de 69.000 euros en su versión más básica.

Se han vendido 4.818 unidades en todo el mundo siendo el modelo de coche de hidrógeno más vendido.



Figura 5.3: Hyundai Nexo [6].

### Toyota Mirai

Toyota es una marca puntera a la hora de utilizar hidrógeno como combustible, ya no solo en la fabricación de coches pues también trabajan en proyectos para otro tipo de vehículos como barcos o autobuses.

La segunda generación del Toyota Mirai [7] se puede adquirir en España desde el año 2019. Utiliza una pila de hidrógeno con una densidad energética de 3,1 kW/L y una potencia máxima de 114 kW, lo que permite impulsar un motor que alcanza una potencia de 113 kW (equivalente a 151,535 CV). Además cuenta con una autonomía de 500 km y un tiempo de repostaje de 3 minutos.

Su precio mínimo en España de 80.300 euros y ha alcanzado las 2.407 ventas en todo el mundo.

### Modelos disponibles en otros países

Aunque en España solo se pueda adquirir el Hyundai Nexo, existen otros modelos disponibles en países como Alemania, Japón y EE. UU., que como hemos visto son los países más avanzados en la tecnología de los vehículos de hidrógeno. Estos son algunos ejemplos:

- Honda Clarity Fuel Cell: Disponible en California. Tiene una autonomía de 750 km. No está a la venta, solo disponible en alquiler.

- BMW i8 Fuel Cell. Disponible en Alemania. Autonomía de 490 km y potencia 256 CV.

Además, hay varios proyectos en desarrollo, como el Audi h-tron quattro (Previsto para el 2020) y el Kia Sorento (previsto para 2021). BMW y Mercedes también están trabajando en



Figura 5.4: Toyota Mirai. [7]

coches de hidrógeno, pero todavía se desconoce el nombre y la fecha de lanzamiento.

#### 5.3.2. Camiones de hidrógeno

La empresa Nikola motors, principal competidora de Tesla en la carrera por los vehículos de cero emisiones, tiene previsto sacar tres modelos de camiones de hidrógeno entre los años 2020 y 2023 [8].

En primer lugar llegará el Nikola One, en 2020. Tiene las siguientes características: Cuenta con 6 motores eléctricos que se nutren de la energía proporcionada por el hidrógeno para conseguir una potencia de 1000 CV y una autonomía de 1900 km. Además será aproximadamente 900 Kg más ligero que un camión diésel, lo que hace que funcione de forma más eficiente para cargas similares.

También en el año 2020 llegará el Nikola Two, un modelo más pequeño y con mejor movilidad que el Nikola One, pensado para cargas más ligeras pero con un funcionamiento y unas prestaciones similares al primero.

Posteriormente llegará, en 2023, el Nikola Tre. Este último modelo, q que se lanzará también en Europa y Asia (los dos primeros se lanzarán inicialmente en Estados Unidos), ha sido presentado en abril de este mismo año. Se trata una versión menos aerodinámica que las dos anteriores, lo que hace que su autonomía se reduzca a los 1200 km. La ventaja con la que cuenta es que se puede modificar la capacidad del depósito para tener una autonomía entre 500 y 1200 km pudiendo elegir entre varias configuraciones. La potencia seguirá siendo de 1000 CV. El tiempo necesario para llenar el deposito será de 20 minutos.

Además, la empresa pretende construir una red de estaciones de servicio de hidrógeno con 364 puntos en Estados Unidos que utilizará únicamente la energía eólica y solar para la producción del hidrógeno. También está prevista una red similar en Europa que estaría completa antes del año 2030.



Figura 5.5: Nikola one. Disponible en: <https://www.highmotor.com/camion-hidrogeno-nikola-one-hydrogen-tambien-esta-listo-carretera.html>

### 5.3.3. Autobuses de hidrógeno

Japón lleva la iniciativa en el uso de autobuses de hidrógeno. Toyota comenzó a vender su modelo, el Sora 1, en marzo de 2018 y se planea que Tokio cuente con una flota de 100 autobuses de este tipo de cara a los juegos olímpicos de 2020, como modelo de transporte sostenible.

En Europa los países que apuestan de una forma más inmediata por los autobuses de hidrógeno son Alemania y Reino Unido. Entre ambos países planean contar con más de 100 autobuses de hidrógeno este mismo año (40 en el caso de Alemania y 62 en el de Reino Unido). Pero esto solo forma parte de un proyecto mucho más ambicioso impulsado por la Unión Europea, en colaboración con un consorcio de empresas, que planean poner en marcha más de 1000 autobuses de hidrógeno en distintas ciudades de todo Europa en un futuro cercano.

En España está planeado, de momento, que estos autobuses lleguen a Madrid y Barcelona. En el caso de Madrid en mayo de este mismo año se puso en marcha el primer autobús con pila de hidrógeno en España.

### 5.3.4. Trenes de hidrógeno

En 2018 se pusieron en marcha, en Alemania, los primeros trenes de hidrógeno [5]. Se trata de dos trenes que recorren una ruta de 100 km y pueden circular por cualquier vía electrificada. Estos trenes pueden alcanzar una velocidad de 140 km/h. Además, tienen una autonomía de 1000 km y tardan en repostar tan solo 15 minutos.

El plan en Alemania es tener en circulación otros 14 trenes similares para el año 2021.

Otros países también se han interesado por introducir trenes de hidrógeno. En Reino Unido han presentado un tren de hidrógeno, el Breeze, que funcionará en trayectos regionales de todo el país en 2022. En Francia también están poniendo proyectos similares en marcha pero aún no se sabe en que fecha empezarán a funcionar.

En el caso de España, Renfe ha manifestado su interés por los trenes de hidrógeno pero aún no se conoce un proyecto que los acerque a las vías españolas.

### 5.3.5. Aviones de hidrógeno

Aunque aún no se han conseguido fabricar aviones de hidrógeno que puedan competir con los aviones convencionales, hay varios proyectos en desarrollo:

La empresa HES Energy Systems está desarrollando el Element One, el primer avión de hidrógeno para el transporte de pasajeros [9]. Se trata de un avión preparado para recorrer una distancia de 500 a 5.000 km y con una capacidad para 4 pasajeros. Utiliza celdas de hidrógeno ultra ligeras y baterías de litio para impulsarse. Este proyecto llegará antes del año 2025.



Figura 5.6: Modelo del avión de hidrógeno: Element One. [9]

La empresa China COMAC ha realizado pruebas de forma satisfactoria este mismo año con un avión no tripulado, el LQ-H. El éxito en el primer vuelo del LQ-H respaldan la viabilidad de los aviones de hidrógeno.

Por último cabe destacar la investigación que se está realizando en la universidad de Illinois con el respaldo de la NASA. Este proyecto conocido como proyecto CHEETA se centra en el desarrollo de un avión completamente eléctrico propulsado por hidrógeno criogénico líquido.

### 5.3.6. Barcos de hidrógeno

Los barcos propulsados por hidrógeno ya son una realidad, estos son algunos de los proyectos más interesantes, tanto en la actualidad como de cara a un futuro cercano:

El Energy Observer es proyecto patrocinado por varias empresas. Se trata de un catamarán propulsado exclusivamente por energías renovables: utiliza energía solar, energía eólica, la energía generada por las olas y realiza la hidrólisis con el agua del mar para generar hidrógeno. La misión de este barco es dar la vuelta al mundo en un viaje que durará 6 años y pasará por 50 países y 101 puertos, con el objetivo de concienciar sobre el uso de las energías y demostrar que se pueden realizar viajes de largo recorrido con energías totalmente limpias. Durante su viaje, se planea que el Energy Observer pase por Japón en el año 2020, coincidiendo con las

olimpiadas de Tokio para tener una mayor repercusión mediática.



Figura 5.7: Barco de hidrógeno: Energy Observer. Disponible en: <https://www.motormundial.es/toyota-energy-observer/2018/07/05/>

Además de este interesante proyecto, existen otros barcos propulsados por hidrógeno como el Hornblower Hybrid, existente en Nueva York y San Francisco y que utiliza también generadores eólicos y paneles solares para generar energía; el Nemo H2 que está en funcionamiento por los canales de Amsterdam desde 2009 y es propulsado por dos pilas de hidrógeno; el ferry de pasajeros Hydrogenesis, desarrollado entre 2010 y 2012 en Bristol para demostrar la viabilidad de los motores de hidrógeno en barcos y que ganó el premio a la Innovación Ambiental en 2011.

## 5.4. Comparativa con el coche eléctrico

Siempre se habla del coche de hidrógeno como el vehículo del futuro, mientras la alternativa actual a los vehículos propulsados por combustibles fósiles. En este apartado se expondrán las diferencias entre las características de ambos:

### 5.4.1. Autonomía

Uno de los mayores problemas de los coches eléctricos a la hora de competir con los coches de gasolina se debe a que, de momento, la autonomía conseguida con coches eléctricos es muy inferior a la conseguida con los coches tradicionales, cuya autonomía alcanza. Este problema se podría solventar con los coches de hidrógeno:

- Coches eléctricos: Tesla es la marca líder en este aspecto entre los coches eléctricos. El vehículo Tesla Model S Gran Autonomía cuenta con una autonomía WLTP (Worldwide Harmonised Light Vehicles Test Procedure) de 610 km. Los coches eléctricos de gama media tienen una autonomía entre 300 y 400 km.

- Coches de hidrógeno: El motor de hidrógeno permite alcanzar una autonomía mayor a la de los coches eléctricos. Algunos ejemplos son: el Honda Clarity Fuel Cell (750 km), el Hyundai

Nexo (666 km) y el Audi h-tron quattro (600 km).

### 5.4.2. Recarga

Como se ha visto anteriormente, los coches de hidrógeno repostan en hidrogeneras. Esto puede suponer un inconveniente pues, de momento, hay pocas hidrogeneras y se requiere una importante inversión para construir una. El tiempo de recarga, sin embargo, es una ventaja, la recarga completa dura unos 4 o 5 minutos, dependiendo del modelo.

En el caso de los coches eléctricos se diferencian tres tipos de cargas:

- Carga lenta: Es el tipo de carga que se puede utilizar en las casas. Lleva entre 5 y 8 horas.
- Carga semi rápida: Se lleva a cabo en los puntos de carga públicos. Lleva entre dos y tres horas.
- Carga rápida: Algunas empresas, como Iberdrola y Tesla, se están encargando de colocar puntos de recarga en vías públicas. En ellos se consigue llenar la batería hasta un 80 % en un máximo de media hora. Aunque a partir del 80 % la carga es mas lenta.

### 5.4.3. Coste

Este es el aspecto en el que mayor ventaja tiene el coche eléctrico. Estos son los precios de los modelos más vendidos en España:

#### Coches eléctricos

- Renault Zoe: Desde 23.500 euros
- Nissan Leaf: Desde 30.100 euros
- Hyundai Kona: Desde 36.100 euros
- Tesla Model: Desde 47.990 euros

#### Coches de hidrógeno

- Hyundai nexo: Desde 69.000 euros
- Toyota Mirai: Desde 80.100 euros

#### Coste de recarga

El coste de recarga de los coches eléctricos también es menor que el de los coches de hidrógeno:

- **Coches eléctricos:** Aunque el precio varía sustancialmente en función de la compañía eléctrica, el coste de carga por cada 100 km es de aproximadamente 2 euros. El precio aumenta u al usar tipos de carga más rápidas debido al aumento de la potencia y la intensidad necesarias.

- **Coches de hidrógeno:** Tomando como referencia el Hyundai Nexó, el coste por cada 100 km es de 6,6 euros. Se espera que el precio del hidrógeno disminuya después de los Juegos Olímpicos de Tokio 2020 en los que el transporte empleará exclusivamente vehículos de hidrógeno.

### 5.4.4. Conclusión

En la carrera por sustituir a los vehículos impulsados por combustibles fósiles, el vehículo de hidrógeno puede solucionar los problemas de autonomía y tiempo de recarga de los coches eléctricos, que impide a estos competir con el vehículo de gasolina y dificulta los viajes de larga distancia, sin ver mermadas otras características importantes.

El principal problema que aleja al coche de hidrógeno de ser una alternativa actual es económico. El precio de los coches de hidrógeno es mucho más alto que el de los coches eléctricos y los coches tradicionales en la actualidad. Además es necesaria una inversión muy alta para conseguir una red de hidrogeneras que pueda responder a las necesidades reales de los conductores. A ello se debe que el coche de hidrógeno se vea como una opción de futuro pero aún no se puedan producir y vender coches de hidrógenos al mismo nivel que los coches eléctricos.

# Capítulo 6

## Almacenamiento de hidrógeno en carbón activado

En la búsqueda de una forma de almacenamiento óptima del hidrógeno en vehículos aparece la opción del almacenamiento por fisisorción en carbón activado. Aunque de momento no se ha conseguido almacenar el hidrógeno suficiente utilizando este método, parece tener mucho potencial de cara al futuro cercano.

### 6.1. Carbón activado

Se llama carbón activo o carbón activado a materiales carbonáceos altamente cristalinos y con gran porosidad interna. Pueden formarse a partir de diversos materiales, lo que repercute en sus características, pero siempre con un alto contenido en carbono.

Algunos de los materiales utilizados para la obtención de carbón activo son: carbón natural, madera, cáscaras de frutos secos, turba, petróleo o algunos polímeros.



Figura 6.1: Carbón activo. Disponible en: [https://es.wikipedia.org/wiki/Carbón\\_activado](https://es.wikipedia.org/wiki/Carbón_activado)

### 6.1.1. Activación y reactivación

#### Activación

El carbón activado se puede conseguir de dos formas, por activación química o por activación física:

1. Activación física: Este proceso consta de dos pasos a temperaturas cerca de 1000 °C. En primer lugar se carboniza el material base para eliminar el hidrógeno y el oxígeno, obteniendo un material con una porosidad rudimentaria. Posteriormente se somete a un proceso de gasificación, utilizando vapor de agua o CO<sub>2</sub>, para aumentar el volumen de los poros.

2. Activación química: Se impregna la materia prima con un agente químico, normalmente se usa ácido fosfórico o hidróxido de potasio y se calienta en un horno a una temperatura entre 500 y 700 °C. Posteriormente se debe lavar el carbón para evitar los residuos del agente químico.

#### Reactivación

Cuando el carbón activado está saturado se somete a un proceso de reactivación para poder ser utilizado de nuevo. Para ello se somete a los siguientes pasos:

1. Secado del material (105 °C).
2. Evaporación de los productos volátiles (300 °C).
3. Procesos de pirólisis (600 °C) para eliminar los productos no volátiles.
4. Gasificación del carbón (800 °C) para obtener una estructura cristalina y aumentar el volumen de los poros.

El uso de la reactivación, además de suponer un ahorro económico, disminuye hasta en un 80 % las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

### 6.1.2. Aplicaciones

#### Medicina

El principal uso del carbón activo en este campo se da en el tratamiento de envenenamientos y sobredosis por su capacidad como agente absorbente. Evitando la absorción de la sustancia tóxica en el estómago. Se suministra en una sola dosis de hasta 100g, dependiendo del peso de la persona, en caso de intoxicación o en varias dosis para fármacos como morfina o digoxina.

Además en los últimos años se ha utilizado como producto DETOX en dietas. El éxito de este producto reside en su capacidad absorbente, por lo que la gente lo consume con intención de poder comer alimentos ricos en grasas sin llegar a ingerir estas. El problema de esta idea es que el carbón activo absorbe los nutrientes indiferentemente de si son beneficiosos o perjudiciales para nuestro organismo, por lo que no se puede garantizar que absorba las grasas en lugar de otros nutrientes como vitaminas o proteínas.

### **purificación de agua, gases y aire**

Además de en la medicina, el uso más importante del carbón activo se da en la purificación de agua y gases.

En el aire y otros gases los filtros de carbón activo se utilizan para eliminar los vapores de aceite y otros hidrocarburos, además también se pueden usar para eliminar olores y sabores. Es común encontrar carbón activado en los filtros de los cigarrillos.

En el caso del agua, el carbón activo retiene el cloro y las sales. La cantidad de agua que se puede filtrar con un filtro de carbón depende de la concentración de cloro en ella pero se cambian cada 2.800-3.750 litros de agua filtrada.

### **Otras aplicaciones**

El carbón activo tiene numerosos usos más, la mayoría enfocados en usos ambientales e industriales:

- Limpieza de vertidos.
- Recuperación de aguas (tanto superficiales como subterráneas).
- Purificación de aminoácidos.
- Purificación de productos alimentarios.
- Máscaras de gas.

### **6.1.3. Características**

Estas son las características que determinan el comportamiento del material:

#### **Radio de los poros**

Según la IUPAC los poros del carbón activo se pueden clasificar, según su tamaño, en:

- Microporos ( $r < 2$  nm). Se encargan de la absorción
- Mesoporos ( $2 < r < 50$  nm). Se encargan del transporte de hidrógeno a través del carbón.
- Macroporos ( $r > 50$  nm). Sirven como vía de entrada para el hidrógeno.

#### **Porosidad**

El nivel de porosidad del carbón activo se puede medir mediante la absorción de yodo en solución o de vapor saturado de tetracloruro de carbono.

#### **Área superficial**

Es la superficie total de los poros desarrollada dentro de la matriz. Cuanto mayor sea el área superficial será mayor el número de absorciones posibles y, en consecuencia, mayor será la

actividad. Se mide por la absorción de nitrógeno.

### Densidad

La densidad del carbón activado oscila entre 250 y 650 kg/m<sup>3</sup>. La diferencia entre la densidad de los distintos carbones activos depende del material a partir del cual se ha fabricado y de la porosidad, esta a su vez depende del proceso de producción y activación. En todo caso la densidad del carbón activo se puede definir de muchas maneras:

1. Densidad real: Es la densidad del carbón excluyendo los poros. El valor de esta densidad es aproximadamente la del grafito, entre 2150 y 2200 kg/m<sup>3</sup>.

2. Densidad de partículas: Densidad de las partículas de carbono, incluyendo los poros pero excluyendo el hueco entre las partículas. Esta densidad se encuentra entre 700 y 750 kg/m<sup>3</sup>.

3. Densidad de partículas húmedas: Igual que el caso anterior pero, en vez de tratarse de carbón seco, los poros están llenos de agua. En este caso la densidad asciende hasta los 1200 o 1400 kg/m<sup>3</sup>.

4. Densidad aparente (AD): Se introduce carbón granular en un cilindro sobre el que se aplica una vibración para reducir los huecos entre moléculas. Sus valores típicos están entre 250 y 650 kg/m<sup>3</sup>. También se conoce como densidad vibrada.

5. Densidad del lecho (BD): Densidad del carbón activo granular una vez embalado. Tiene una densidad del 90-91 % la densidad aparente.

6. Densidad compactada: Es la densidad del carbón activo en polvo compactado. Varía entre el 80 y el 100 % de la densidad activa.

7. Densidad del carbón contralavado y drenado: Densidad del lecho de carbón activo contralavado, segregado y drenado. Es el 85 % de la densidad aparente.

8. Densidad densificada: La densidad para un lecho densificado. Esto se hace para aumentar la capacidad de almacenamiento.

### Dureza

Es muy importante para determinar la vida útil de los filtros y la manipulación. Depende del material base y de la actividad y puede ser muy variada.

### Tamaño de las partículas

Es importante conseguir que el tamaño de las partículas sea el más fino posible. Porque en este caso mejora el acceso al área superficial y, en consecuencia, más rápida la adsorción. Lo que puede suponer aun importante ahorro energético al recargar el carbón activo.

## 6.2. Medida por el método gravimétrico de la cantidad de hidrógeno absorbido

El método gravimétrico utiliza los cambios de peso para determinar la concentración y el almacenamiento que puede llegar a tener una muestra.

El concepto básico es sencillo. En primer lugar se pesa la muestra sin hidrógeno (con los poros vacíos), posteriormente se inyecta el hidrógeno y se vuelve a pesar. Al restar ambas masas se adquiere la masa de hidrógeno inyectada.

Veamos en más profundidad como se mide la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del carbón activado utilizando el método gravimétrico.

### 6.2.1. Medidas gravimétricas de la adsorción física

Estas medidas se realizan a temperaturas en las que el hidrógeno se encuentra en estado líquido, que como ya hemos visto anteriormente deben ser de un máximo de 20-21 K. Además de la dificultad que supone alcanzar estas temperaturas, nos encontramos con los siguientes problemas a la hora de determinar el hidrógeno adsorbido:

1. El gas no adsorbido crea una fuerza de flote sobre la muestra. Lo que supone que la masa medida sea ligeramente inferior a la masa real. Para conocer la masa real del hidrógeno absorbido es necesario conocer la cantidad del gas desplazado y la densidad y el volumen del gas absorbido.

2. El grosor de la capa de absorción no se conoce exactamente, se necesita hacer una estimación basada en el tamaño de los poros y la cobertura de la monocapa, lo que nos da una estimación tosca del volumen del gas adsorbido.

3. Se debe asumir la densidad del gas adsorbido en la capa. Su valor se encuentra entre el del hidrógeno líquido y el hidrógeno gaseoso. Si esta estimación es demasiado alta o demasiado baja afectará fuertemente a la estimación absoluta del hidrógeno almacenado.

Debido a todos estos factores es difícil determinar el hidrógeno que pueden almacenar los materiales.

#### Determinación del empuje

Se antoja complicado determinar el volumen de la fase adsorbida de hidrógeno en condiciones normales lo que dificulta conocer el empuje. En la practica lo que se hace es calcular el empuje como si el volumen no cambiara. La masa aparente se escribe como:

$$M = M_s + M_a - M_b$$

Donde  $M_s$  es la masa de la muestra,  $M_a$  es la masa de el hidrógeno y  $M_b$  la masa equivalente a la fuerza de empuje. Se puede reescribir la masa de empuje como:

$$M = M_{bs} + M_{ba}$$

Donde  $M_{bs}$  corresponde a la fuerza de empuje debida al volumen de la muestra y  $M_{ba}$  corresponde a la fuerza de empuje debida al volumen del hidrógeno adsorbido. Se obtiene la ecuación:

$$M = M_s + M_a - M_{bs} - M_{ba} = M_s + M_a - \rho_{H_2} V_s - \rho_{H_2} V_a$$

Ahora si definimos la masa en exceso:

$$M_{ex} = M_a - \rho_{H_2} V_a = M - M_s + \rho_{H_2} V_s$$

La capacidad de exceso se puede determinar por calculo directo. Estimando la cantidad total absorbida requiere condiciones en las que el término  $\rho_{H_2} V_a$  se grande y se pueda medir, esto se consigue a altas presiones y bajas temperaturas.

Finalmente, la fuerza de empuje responde a la ecuación:

$$F_b = g\rho\Delta V = g\rho\left(\frac{m_s}{\rho_s} - \frac{m_t}{\rho_t}\right)$$

Donde  $g$  es la aceleración gravitatoria,  $\rho$  es la densidad del gas,  $\rho_s$  es la densidad de la muestra,  $\Delta V$  es la diferencia del desplazamiento del volumen de la muestra y la tara,  $\rho_t$  es la densidad de la tara,  $m_s$  es la masa de la muestra y  $m_t$  es la masa de la tara.

Esta ecuación se puede simplificar si se mide en un aparato asimétrico y sin tara. En tal caso la fuerza de empuje se define como:

$$F_b = g\rho\frac{m_s}{\rho_s} = g\rho V_s$$

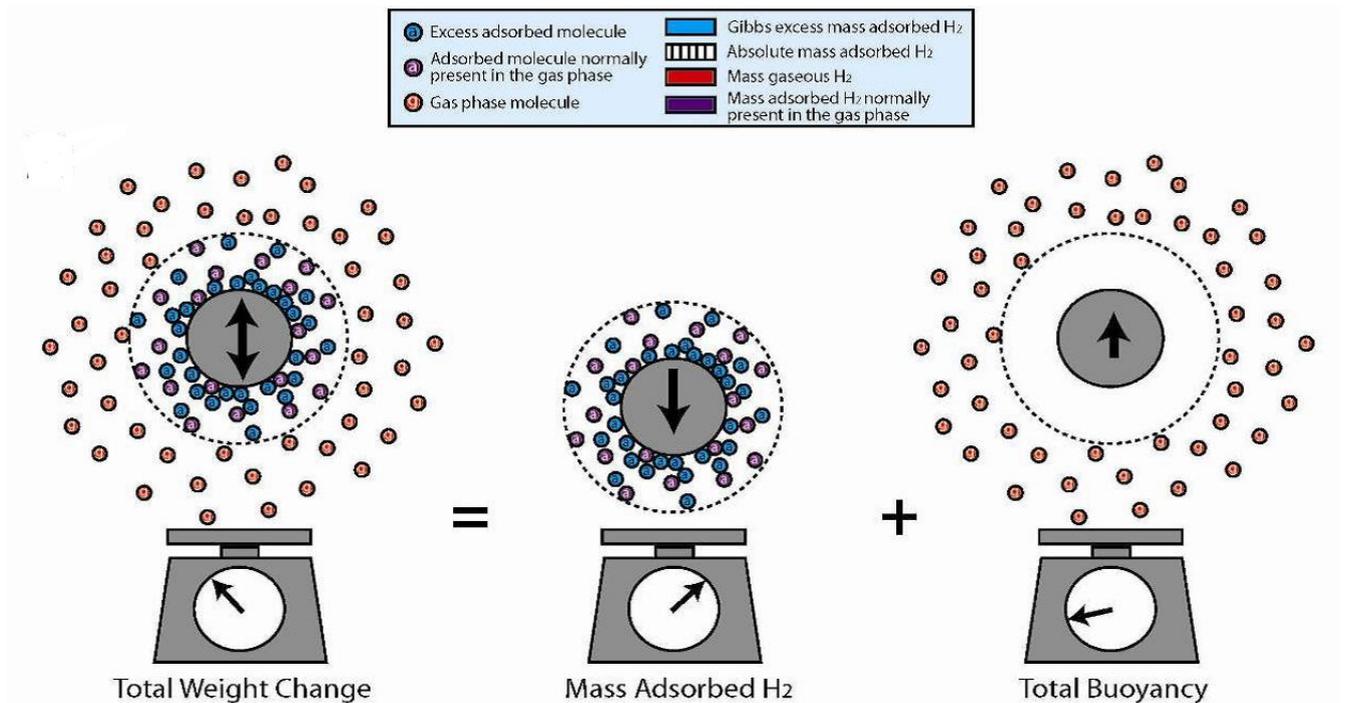


Figura 6.2: Cálculo de la flotabilidad [10]

### 6.2.2. Problemas debidos a las impurezas

Un factor a tener en cuenta en la medida de la masa de hidrógeno es la pureza del gas. Pueden aparecer impurezas debidas a fallos en el suministro del gas o al entorno. Las impurezas pueden provenir de fugas en los instrumentos o por restos de vapor proveniente de experimentos anteriores. Estas impurezas pueden ser absorbidas por la muestra tanto por fisisorción como por quimisorción, lo que supone un cambio en la masa de la muestra no debido al hidrógeno.

En el caso materiales con un gran área superficial, los óxidos en la superficie del material pueden reaccionar con el hidrógeno, en presencia de catalizadores, para formar agua. Este agua se almacenaría en el material aumentando la masa de la muestra aparentando que se trata de hidrógeno. Una forma de comprobar si esto ha pasado es medir la diferencia de presión a través de un proceso de desorción. El agua no dará lugar a un aumento de presión significativo mientras el hidrógeno si que lo hará.

### 6.2.3. Efecto de los instrumentos en las correcciones de la flotabilidad

#### Balanzas simétricas

El empuje debido a la flotabilidad afecta significativamente a la medida de la masa de la muestra. Esto supone que las medidas gravimétricas están fuertemente afectadas por la flotabilidad. El valor del cambio en la medida es difícil de calcular en materiales porosos debido a que no se conoce la densidad exacta del material. La forma típica de medir el efecto de la flotabilidad residual es usar Helio a 77 K o a temperatura ambiente. La forma de utilizar este método es la siguiente:

1. Se mide la masa de muestra en ausencia de Helio.
2. Se introduce el Helio. La masa medida disminuye instantáneamente debido a la flotabilidad. Después se produce un pequeño aumento lento debido a la adsorción de parte del helio.
3. Se extrae el helio. La masa aumenta al desaparecer el helio y, en consecuencia, la flotabilidad. A continuación disminuye levemente la masa indicando la desorción del helio.
4. Finalmente se obtiene un nuevo valor atribuido a la absorción del vapor contaminante.

#### Balanzas asimétricas

En el caso de una microbalanza simétrica, la masa debida a la flotabilidad varía según la siguiente fórmula:

$$\Delta m_B = g\rho_{\text{gas}}(\Delta V) = g\rho_{\text{gas}}\left(\frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_{sh}}{\rho_{sh}} - \frac{m_t}{\rho_t}\right)$$

Donde  $m_s$  y  $\rho_s$  son la masa y la densidad de la muestra,  $m_{sh}$  y  $\rho_{sh}$  son la masa y la densidad del soporte de la muestra y  $m_t$  y  $\rho_t$  la masa y la densidad de la tara.

Sin embargo, en el caso de una balanza asimétrica (balanzas de muelle o balanzas de suspensión magnética) la flotabilidad debe corregirse computacionalmente. Teniendo en cuenta que la

flotabilidad de las partes de la balanza ocurren a distintas temperaturas a la temperatura de la muestra. En este caso la diferencia de masa debida a la flotabilidad viene dada por la fórmula:

$$\Delta m_B = g\rho(\Delta V) = g\rho(\mathbf{P}_s, \mathbf{T}_s)\left(\frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_{sh}}{\rho_{sh}}\right) + \rho(\mathbf{P}, \mathbf{T}_x)\left(\frac{m_B}{\rho_B}\right)$$

Donde  $\rho(\mathbf{P}_s, \mathbf{T}_s)$  es la densidad del hidrógeno dentro de la muestra y  $\rho(\mathbf{P}, \mathbf{T}_x)$  es la densidad del hidrógeno en varios puntos de la balanza.  $m_B$  y  $\rho_B$  son la masa y la densidad de las distintas componentes de la balanza.

#### 6.2.4. Errores térmicos en las correcciones de flotabilidad

En un instrumento gravimétrico normalmente la fuente de calor rodea la celda en la que se encuentran la balanza y la muestra. El calor se emite desde arriba causando un gradiente de temperatura en el gas y los componentes de la celda. Se observa una temperatura de aproximadamente 15 K para medidas tomadas a 77 K y bajas presiones.

A las presiones a las que trabajamos, la relación entre la presión y la temperatura en distintos puntos es la siguiente:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}$$

A presiones más altas aparecería una convección inducida que afectaría a medida de la masa. Este error es complicado de corregir computacionalmente. Para evitarlo se requiere un buen diseño de la balanza y la celda.

#### 6.2.5. Errores en la densidad de la muestra en correcciones de la flotabilidad

Otra fuente de error viene de medir la masa del esqueleto de la muestra (en la que no se tiene en cuenta la porosidad). Es importante conocer la densidad el esqueleto en materiales porosos, en los que no se conoce bien la porosidad. Suele ser determinada utilizando un picnómetro de helio pero su medida puede dar lugar a importantes errores. Partiendo de que la diferencia de masa debida a la flotabilidad viene dada según la relación:

$$\Delta m = \frac{\Delta F_1}{g} = \rho_{H_2} \frac{m_a}{\rho_s}$$

La corrección por la flotabilidad del porcentaje de peso es:

$$\Delta \% \text{Peso} = 100 \frac{\left(\frac{\rho_{H_2}}{\rho_s}\right)}{1 + \frac{\rho_{H_2}}{\rho_s}}$$

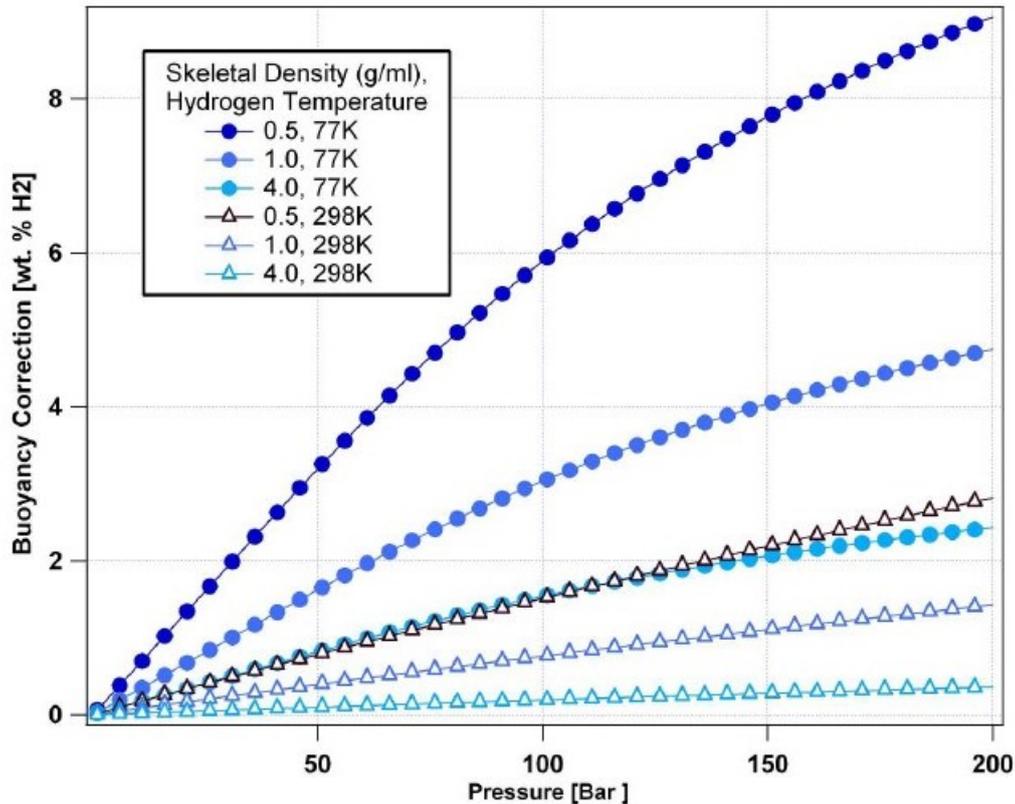


Figura 6.3: Error debido a la flotabilidad en función de la presión [10]

En consecuencia, la corrección del porcentaje del peso debida a la flotabilidad puede ser representada como una función de la densidad del esqueleto de la muestra para una presión y una temperatura dada del hidrógeno que rodea a la muestra. En la siguiente gráfica se muestra la forma de la función al aumentar la presión para distintas muestras sabiendo su densidad de esqueleto hipotética y haciendo distintas medidas para varias temperaturas del hidrógeno, manteniendo fija la temperatura a lo largo de la medida:

En la gráfica anterior se puede observar como a presiones muy bajas el error debido a la flotabilidad es similar para cualquier densidad de esqueleto o temperatura pero al aumentar la presión el error aumenta, siendo significativamente superior para temperaturas y densidades bajas.

Para determinar la densidad del esqueleto también se puede usar el método gravimétrico. Suponiendo una balanza simétrica la diferencia de masa responde a la fórmula:

$$\Delta m = \frac{\Delta F}{g} = \rho_{\text{He}} \left( \frac{m_s}{\rho_s} - \frac{m_c}{\rho_c} \right)$$

Donde  $m_s$  y  $\rho_s$  son la masa y la densidad de la muestra y  $m_c$  y  $\rho_c$  la masa y la densidad del contrapeso. Al comparar la densidad medida al absorber helio y al adsorber hidrógeno se observa que se obtiene una densidad incluso un 10 % mayor en la medida del hidrógeno. Esto se podría explicar porque hay poros que son demasiado pequeños para que entre el hidrógeno pero en los que si puede entrar el helio.

Otro error puede aparecer al no tener en cuenta la expansión del volumen al almacenar el hidrógeno. El gas absorbido en la superficie de la muestra puede tener un impacto significativo

en el volumen lo que puede llegar a suponer un error importante si no se tiene en cuenta este cambio de volumen. El valor del error aumenta a temperaturas bajas y presiones altas. En el caso del carbón activado tomando medidas a una presión de 200 atm y una temperatura de 77 K se obtiene un error del 7,9 % debido al aumento del volumen. Sin embargo, si las medidas se llevan a cabo a una presión de 1 atm y 273 K el error debido a este fenómeno es tan sólo de un 0,01 %.

# Capítulo 7

## Método de Monte Carlo

La complejidad que supone medir el hidrógeno almacenado en carbón activado debido a los errores experimentales que pueden aparecer, como se ve en el capítulo anterior, lleva a buscar métodos que permitan simular el experimento para obtener un resultado aproximado, con un coste mucho menor. Para realizar estas simulaciones se utiliza el método de Monte Carlo.

El método de Monte Carlo es un método matemático no determinista utilizado para aproximar problemas numéricamente complejos. Se trata de un método que ayuda a predecir sucesos mediante la generación de números pseudoaleatorios [11, 12].

### 7.1. Historia del método de Monte Carlo en física moderna

El método de Monte Carlo se sistematizó en 1944 con la llegada de la computadora electrónica. Se utilizó por primera vez como método de investigación durante la segunda guerra mundial, en el desarrollo de la bomba atómica. En 1945 John Von Neumann trabajó en ENIAC (una de las primeras computadoras que se fabricaron) en el desarrollo de una bomba termo-nuclear utilizando el método de Monte Carlo. Aunque los resultados llegaron después del fin de la guerra, este trabajo demostró que la capacidad para realizar cálculos matemáticos a gran velocidad permitía el uso de métodos estadísticos que no se habían podido utilizar hasta la fecha debido al tiempo que suponía llevar a cabo los cálculos requeridos.

En 1948 cuando Enrico Fermi pudo hacer estimaciones de los valores característicos de la ecuación de Schrödinger para la captura de neutrones, confirmando así la importancia que podía tener el método de Monte Carlo en física.

En la actualidad el método de Monte Carlo se utiliza para hacer predicciones de sistemas físicos mediante el uso de ordenadores, permitiendo aproximar experimentos complejos. Tiene relevancia en múltiples ramas de la física, pero también en otros ámbitos como la química, la economía o las predicciones meteorológicas.

### 7.2. Aplicación del método de Monte Carlo en física

Al aplicar el método de Monte Carlo en física estadística se utiliza el algoritmo de Metrópolis o método de Monte Carlo-Metrópolis [13]. Para conseguir unos resultados que reproduzcan el sistema físico simulado con la mayor exactitud posible se utilizan números pseudoaleatorios. Aunque aparentemente se trate de números totalmente aleatorios, en realidad siempre se re-

pite una misma cadena numérica a partir de un número inicial dado, a este número se le da el nombre de semilla. En última instancia todos los términos de la cadena dependen de la semilla.

Para realizar simulaciones de Monte Carlo de un experimento físico se deben seguir los siguientes pasos:

1. Crear un modelo matemático que describa el sistema físico a analizar.
2. Tomar las variables que presentan un comportamiento aleatorio y definir un intervalo de los valores que pueden tomar.
3. Realizar un cálculo determinista para cada una de esas variables.
4. Repetir la simulación del experimento un número  $n$  de veces, generando cada vez una semilla aleatoria, dentro del intervalo definido previamente.

Es importante destacar que se trata de un método de aproximación, por lo que los valores obtenidos no se deben tomar nunca como exactos. Aunque cuanto mayor sea el número de simulaciones ( $n$ ), menor será el error cometido; siendo este proporcional a  $1/\sqrt{n}$ .

### **Ventajas e inconvenientes de usar el método de Monte Carlo**

#### **Ventajas**

1. Se pueden establecer correlaciones entre los datos de entrada, lo que permite eliminar variables y reducir el tiempo requerido para realizar las simulaciones.
2. Si se conocen las correlaciones entre las variables y los rangos en los que están comprendidos sus valores, proporciona el suceso más probable, llevando a un resultado final muy fiable.
3. Permite ver los cambios en los resultados finales en función de los datos de entrada, lo que permite entender el suceso.
4. Los valores de entrada tienen un peso importante en el resultado final, lo que permite reducir los errores que se podrían dar por variables que tengan el mismo efecto para dos valores exactos.

#### **Inconvenientes**

1. No se trata de un cálculo analítico. En consecuencia los resultados obtenidos no son exactos, si no una aproximación. No tener esto en cuenta conduciría a errores.
2. Si no se establecen bien las correlaciones entre variables o los rangos de valores de las variables, no se obtendría el resultado deseado.

### 7.3. El algoritmo de Metrópolis

El algoritmo de Metrópolis o Monte Carlo-Metrópolis se trata de un tipo de simulación de Monte Carlo que se basa en las cadenas de Markov [13].

Se denomina cadena de Markov a una secuencia de variables en las que la probabilidad de que ocurra un evento depende del evento anterior. Una cadena de Markov está definida por su estado inicial y núcleo de transición.

El algoritmo de Metrópolis utiliza una densidad propuesta  $Q$  que depende del estado actual  $x^{(t)}$ . La densidad propuesta  $Q(x'; x^{(t)})$  puede ser cualquier densidad fija que permita sacar extraer muestras. No es necesario que la densidad propuesta se aproxime a la densidad objetivo distribución de probabilidades (a la que se denomina como densidad objetivo)  $P(x)$  para que el algoritmo sea útil.

Para decidir si se acepta un nuevo estado propuesto  $x'$  a partir del estado actual  $x^{(t)}$ . Se calcula la cantidad:

$$a = \frac{P(x') Q(x^{(t)}; x')}{P(x^{(t)}) Q(x'; x^{(t)})}$$

Si  $a \geq 1$ , el nuevo estado  $x'$  es aceptado y se toma  $x^{(t)} = x'$ .

Si  $a < 1$ , el nuevo estado  $x'$  es aceptado con probabilidad  $a$ . En cuyo caso hay dos opciones:

1. El estado  $x'$  es aceptado y se toma  $x^{(t)} = x'$ .
2. El estado  $x'$  es rechazado y se toma  $x^{(t)} = x^{(t)}$ .

En el caso particular a estudiar en este trabajo, se utilizará para generar nuevas configuraciones, que corresponden al conjunto formado por las posiciones de todas las moléculas que forman parte del sistema. Para que cambie la configuración pueden ocurrir tres tipos sucesos: Cambian de posición algunas moléculas, se quitan moléculas o se ponen moléculas.

En caso de que se muevan moléculas dentro del sistema, se trabaja en condiciones del conjunto canónico. En caso de que se quite o se ponga una molécula de hidrógeno, se trabaja en condiciones del conjunto gran canónico. Cada uno de los modelos trabaja con una función de partición diferente, de la que dependerá la posibilidad de que cambie la configuración del sistema.

### 7.4. El potencial de Lennard-Jones

Para hallar la energía de interacción de los átomos de hidrógeno, tanto con otros átomos de hidrógeno como con los átomos de carbono, se utiliza el potencial de Lennard-Jones; que permite calcular la energía de interacción entre dos partículas teniendo en cuenta la fuerza de Van der Waals (fuerza atractiva a grandes distancias) y la repulsión de Pauli (fuerza repulsiva a pequeñas distancias). El potencial de Lennard-Jones tiene la forma:

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Donde  $\sigma$  es la distancia finita a la que el potencial es cero,  $\epsilon$  es la profundidad del potencial y  $r$  es la distancia entre las partículas.

Los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  dependen de las partículas que interacciones, por lo tanto, son diferentes para la interacción entre moléculas de hidrógeno que para la interacción entre una molécula de hidrógeno y un átomo de carbono. En la interacción entre un átomo de carbono y una molécula de hidrógeno se tienen los valores  $\sigma_{CH_2} = 3,19 \text{ \AA}$  y  $\epsilon_{CH_2} = 9,66 \times 10^{-5} \text{ hartrees}$ . En el caso de que interaccionen un átomo de carbono y una molécula de hidrógeno se tienen los valores  $\sigma_{H_2H_2} = 2,97 \text{ \AA}$  y  $\epsilon_{H_2H_2} = 1,05 \times 10^{-4} \text{ hartrees}$ .

Conociendo estos datos y la posición exacta de las partículas se pueden calcular las energías de interacción de todas las moléculas de hidrógeno. Sumando todas estas energías (teniendo cuidado de no sumar dos veces las interacciones entre dos moléculas de hidrógeno) se obtiene la energía total del sistema.

Se usará este sistema en la simulación de Monte Carlo-Metrópolis para calcular la energía de la configuración actual y la energía de la posible nueva configuración. El algoritmo de Metrópolis utilizará la diferencia estas energías para decidir si el sistema pasa de la configuración actual a la posible nueva configuración.

### Potencial de Steele

El potencial de Steele es un tipo de potencial que representa de forma precisa la interacción entre una molécula y una superficie plana infinita formada por una o más capas de grafeno [14]. En este caso se utilizará para calcular la interacción de las moléculas de  $H_2$  con las láminas de grafeno. Para una superficie formada por un número infinito de capas de grafeno, este potencial responde a la fórmula:

$$\Phi(z) = A \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma}{z} \right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(z + \alpha\Delta)^3} \right],$$

donde  $A = 2\pi\epsilon\rho_C\sigma^2\Delta$ ,  $\sigma$  y  $\epsilon$  son la distancia y la energía de LJ para la interacción de una molécula de un fluido con un átomo de carbono,  $\Delta$  es la distancia entre las capas de grafeno en grafito,  $3,35 \text{ \AA}$ ,  $\rho_C$  es la densidad de átomos de carbono en grafito,  $0,114 \text{ átomos/\AA}^3$ , y  $z$  es la distancia entre la molécula y la superficie.

En nuestro caso queremos simular poros con láminas formadas por un número finito de capas de grafeno: 1, 2, 3 y 4. El potencial de Steele en este caso viene dado por:

$$\Phi(z) = \frac{2}{5}A \sum_{i=0}^{i=n} \frac{\sigma^{10}}{(z + i\Delta)^{10}} - A \sum_{i=0}^{i=n} \frac{\sigma^4}{(z + i\Delta)^4}$$

donde  $n$  es el número de capas añadidas. Para  $n = 0$  tenemos una lámina compuesta por una única capa de grafeno.

## 7.5. El conjunto gran canónico

El conjunto gran canónico, o conjunto  $\mu, V, T$  describe un sistema en el que el potencial químico, el volumen y la temperatura permanecen constantes. El sistema puede intercambiar energía y partículas con el exterior, lo que supone que el número de partículas no sea fijo.

Se utilizan dos ecuaciones principales para las simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis en el conjunto gran canónico [12]. La primera indica el promedio de una variable macroscópica  $A$ :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq 1} \frac{V^N Z^N}{N!} \int \dots \int A(\vec{s}^N) \exp[-\beta U_N(\vec{s}^N)] d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N$$

Donde  $\vec{s}^N$  son las coordenadas escaladas, definidas para un sistema cúbico de lado  $L$  como:

$$\vec{r}^i = L \vec{s}^i$$

La segunda ecuación permite conocer la probabilidad de encontrar un sistema con  $N$  partículas:

$$\rho_n = \frac{\exp[-\beta U_N] V^N}{\Lambda^{3N} N! \Xi} \exp[-\beta U_N(\vec{s}^N)]$$

Las partículas en un sistema descrito por el conjunto gran canónico pueden moverse en cada paso de la simulación. Existen tres tipos de movimientos aleatorios para cualquier partícula:

1. Una partícula es desplazada de un punto a otro dentro del sistema.
2. Una partícula entra al sistema.
3. Una partícula sale del sistema.

### El algoritmo de Monte Carlo-Metrópolis en el conjunto gran canónico

El conjunto gran canónico obedece a la siguiente distribución:

$$P^{(n)}(\vec{s}_1 \dots \vec{s}_N) d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N = \frac{[\exp(\beta\mu)V/\Lambda^3]^N}{\Xi N!} \exp[-\beta U_N(\vec{s}^N)] \vec{s}_N d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N$$

Donde  $P^{(n)}(\vec{s}_1 \dots \vec{s}_N) d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N$  es la probabilidad de que  $\forall i = 1, \dots, N$ , la partícula  $i$  se encuentre en un elemento de volumen  $d\vec{s}_i$  en la posición  $d\vec{s}_i$ .

En consecuencia, los algoritmos de posibles eventos que se pueden llevar a cabo y las probabilidades de transición para cada uno de ellos son:

### 1. Desplazamiento de partículas dentro el sistema.

El algoritmo comienza seleccionando una partícula  $i$  en la posición  $\vec{r}_i^m$ , en la configuración  $m$ . La partícula se mueve de forma aleatoria hasta una nueva posición  $\vec{r}_i^n$ , correspondiente a la configuración  $n$ . La probabilidad de que se de este suceso responde a la fórmula:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp(-\beta U_{nm})$$

El movimiento es aceptado si  $U_{nm} < 0$ . Siendo  $U_{nm}$  la diferencia de energías entre las configuraciones  $n$  y  $m$ .

### 2. Creación de una partícula

Primero se comprueba que el número de partículas contenidas dentro del sistema no supere el número máximo de partículas que pueden ser contenidas dentro de este. Después se crea una partícula en una posición aleatoria. La probabilidad de transición para un sistema con  $N$  partículas viene dada por la función:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp[-\beta U_{nm} + \ln(\frac{zV}{N+1})]$$

Donde  $z = \exp(\beta\mu)V/\Lambda^3$ .

### 3. Destrucción de una partícula

En este caso, es necesario comprobar que el número de partículas contenidas dentro del sistema sea mayor que cero. Después se destruye una partícula elegida de forma aleatoria. La probabilidad de transición para un sistema con  $N$  partículas viene dada por la función:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp[-\beta U_{nm} + \ln(\frac{N}{zV})]$$

# Capítulo 8

## Resultados obtenidos y conclusiones

### 8.1. Descripción del sistema

Se trabajará con dos láminas plano paralelas formadas por átomos de carbono colocados formando hexágonos, es decir, láminas de grafeno. Las láminas estarán separadas inicialmente 20 Å en el eje Z, esta separación corresponderá la anchura del poro.

Para poder representar la situación de la forma más fiel posible a la realidad se añaden condiciones de contorno. Se considera que el poro descrito inicialmente está rodeado de otros poros iguales en el plano XY. Se medirán las propiedades deseadas en un poro, al que se llamará poro central, rodeado de 8 poros con un comportamiento igual que el de este. Con esto se tiene en cuenta la interacción de las moléculas de hidrógeno del poro estudiado con los átomos de carbono y las moléculas de hidrógeno de las celdas vecinas.

Esta situación inicial se cambiará a lo largo de las simulaciones. Se tendrán en cuenta los siguientes casos adicionales:

1. Se añadirán capas a las paredes de carbono. Se trabajará inicialmente con paredes formadas por una lámina de carbono, pero también se tomarán medidas para paredes formadas por 2, 3 y 4 capas de carbono para cada situación a estudiar.

2. Se variará la anchura del poro. Se estudiará como cambian las propiedades del sistema al variar la anchura del poro. Se trabajará con anchuras del poro entre 5 y 20 Å.

Se estudiarán el comportamiento las propiedades a estudiar en el sistema en función de dos variables:

1. En función de la presión. Se estudiará el comportamiento al aumentar la presión de 0.1 hasta 25 MPa.

2. En función de la anchura de los poros. Se estudiarán las propiedades al cambiar el sistema inicial variando la anchura del poro entre 5 y 20 Å.

En ambos caso se realizarán simulaciones para temperaturas de 77 K y 298,15 K.

## 8.2. Energía potencial dentro del poro

Antes de presentar los resultados obtenidos en las simulaciones, es importante analizar los pozos de potencial dentro del poro, que determinarán las moléculas de hidrógeno adsorbidas por fisisorción. En la figura 8.1 se representa la energía potencial dentro de poros de diferentes anchuras, para láminas con 4 capas de grafeno.

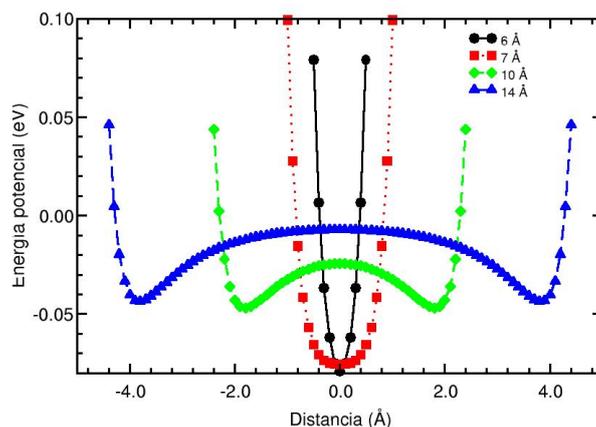


Figura 8.1: Energía potencial para distintas anchuras de poro

Para una anchura de poro de 6 Å, se observa en la figura 8.1 un único pozo de potencial muy profundo. Al aumentar la anchura del poro se ve como, inicialmente, aumenta la anchura del pozo de potencial (7 Å), lo que implicará que aumente la fase fisisorbida, en conjunto, implicará que aumente la fase fisisorbida. Para anchuras mayores aparecen dos pozos menos profundos. Cuanto mayor sea el tamaño del poro, estos pozos aparecen cada vez más separados pero menos profundos, como se puede ver en la gráfica al comparar los poros de 10 y 14 Å. Esto se traduce en que la fase fisisorbida se mantendrá aproximadamente constante para anchuras de poro grandes. Es decir, la fase fisisorbida llega a un punto de saturación, a partir del cual se mantiene constante.

En segundo lugar, en la figura 8.2 se representan los pozos de potencial para sistemas con láminas con distinto número de capas de carbono, pero teniendo todos una anchura de poro de 6 Å

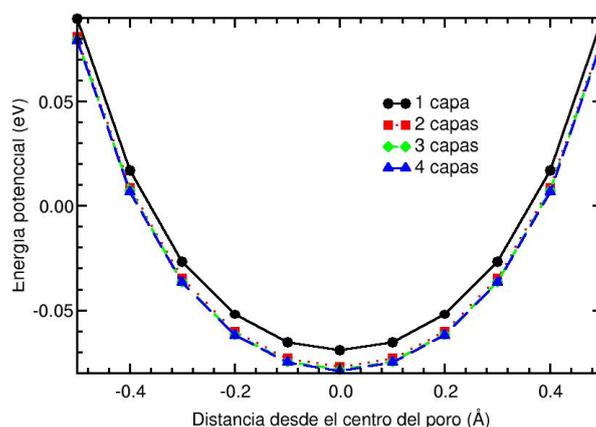


Figura 8.2: Energía potencial para láminas con distinto número de capas

Se puede ver como el pozo de potencial es más profundo al aumentar el número de capas, lo que significa que al aumentar el número de capas lo hará también la fase fisisorbida, lo que implica una mayor capacidad gravimétrica y mayor densidad del hidrógeno adsorbido. Sin embargo, la diferencia en la profundidad del potencial no es muy grande, por lo que el aumento de la capacidad de adsorción no será muy grande.

### 8.3. Capacidades de almacenamiento a bajas temperaturas en función de la presión

En este apartado se presentan resultados obtenidos en simulaciones de poros con una anchura de 20 Å a una temperatura de 77 K, y se estudia el comportamiento de las capacidades de almacenamiento en función la presión.

#### 8.3.1. Capacidad gravimétrica

En la figura 8.3 se representa la capacidad gravimétrica del sistema en función de la presión.

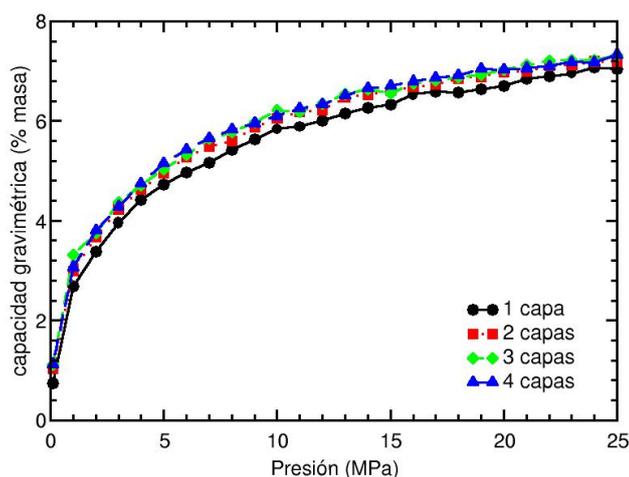


Figura 8.3: Capacidad gravimétrica en función de la presión ( $T=77$  K)

Se observa como la capacidad gravimétrica aumenta con la presión. Esto se debe a que cuanto mayor sea la presión, mayor será el número de moléculas de hidrógeno dentro del poro.

El aumento es mucho más rápido a bajas presiones, debido a que para estas presiones la fase fisisorbida aumenta hasta llegar a saturar. Después el aumento que se observa se debe exclusivamente a la fase comprimida, que aumenta de forma lineal con la presión.

Por otro lado, se puede observar como para un sistema en el que las láminas solo tengan una capa de átomos de carbono la capacidad gravimétrica es menor que en caso de láminas que tengan varias capas. También se observa una diferencia entre los sistemas de 2, 3 y 4 capas, siendo mayor la capacidad gravimétrica cuanto mayor sea el número de capas. El resultado es el esperado y coincide con el aumento en la profundidad de los pozos de potencial al aumentar el número de capas. Esto es algo que se observará en todos los apartados posteriores y que responderá siempre al aumento en la profundidad de los pozos de potencial.

### 8.3.2. Densidad volumétrica

En la figura 8.4 se representa la densidad volumétrica del hidrógeno para presiones entre 0,1 y 25 MPa:

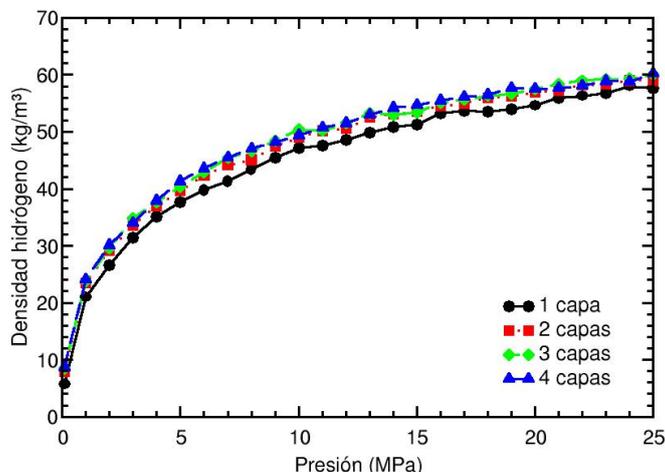


Figura 8.4: Densidad  $H_2$  en función de la presión ( $T=77$  K)

Como era de esperar la densidad aumenta con la presión. Sin embargo, a bajas presiones, no lo hace de forma lineal. Esto se debe a que, de la misma forma que ocurría con la capacidad gravimétrica, la fase fisisorbida aumenta hasta llegar a un punto de saturación. La densidad aumenta también al aumentar el número de capas de grafeno de las láminas de carbono, al igual que ocurría en la capacidad gravimétrica.

Es lógico que las gráficas de la capacidad gravimétrica y de la densidad del hidrógeno se comporten de la misma forma, pues ambas responden a un aumento de las moléculas de hidrógeno almacenadas y, en consecuencia, de la masa de hidrógeno, manteniendo la masa total de carbono y el volumen del poro constantes.

## 8.4. Capacidades de almacenamiento a temperatura ambiente en función de la presión

### 8.4.1. Capacidad gravimétrica

En la figura 8.4 se representa la capacidad gravimétrica a 298,15 K, comparando sistemas que se componen de láminas con 1, 2, 3 y 4 capas de grafeno, para presiones entre 0,1 y 25 MPa.

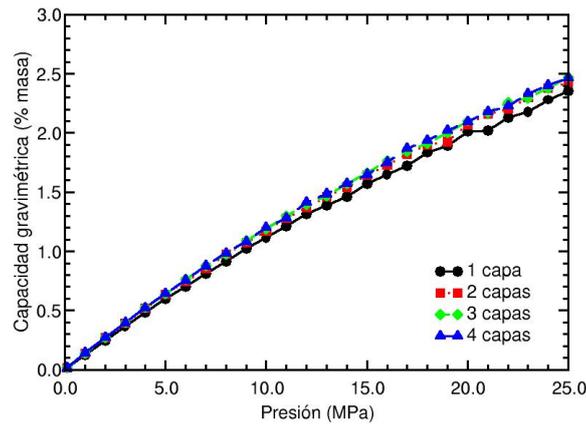


Figura 8.5: Capacidad gravimétrica en función de la presión ( $T=298,15$  K)

Al igual que en la gráfica a bajas temperaturas, se observa cómo la capacidad gravimétrica aumenta con la presión, aunque en este caso lo hace de forma lineal, porque los efectos debidos a la fase fisisorbida son menores.

También se puede observar que la capacidad gravimétrica depende ligeramente del número de capas, pero en este caso no es apreciable a presiones bajas, siendo ligeramente significativa a partir de los 5-6 MPa.

#### 8.4.2. Densidad volumétrica

En la figura 8.6 se representa la densidad volumétrica del hidrógeno para presiones entre 0,1 y 25 MPa, adsorbido por estructuras de carbono formadas por láminas de 1, 2, 3 y 4 capas de grafeno y poros de 20 Å.

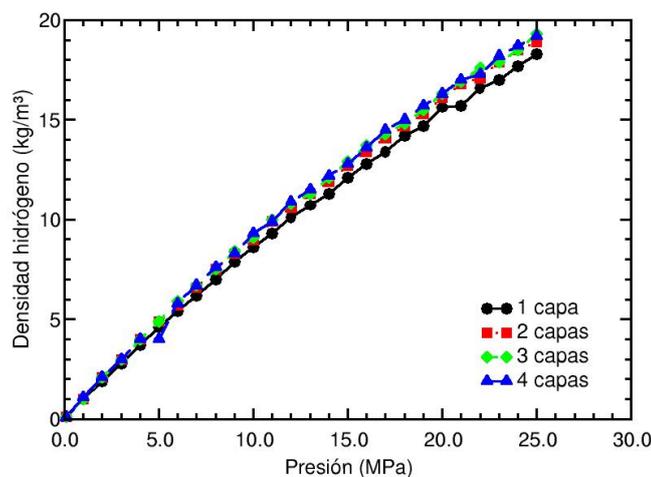


Figura 8.6: Densidad  $H_2$  en función de la presión ( $T=298,15$  K)

La densidad aumenta con el volumen de forma lineal. El comportamiento es muy parecido al de la capacidad gravimétrica y responde a las mismas explicaciones.

## 8.5. Capacidades de almacenamiento a bajas temperaturas en función de la anchura del poro

### 8.5.1. Capacidad gravimétrica

En la figura 8.7 se representa la capacidad gravimétrica en función de la anchura de los poros, para anchuras entre 5 y 20 Å, a una temperatura de 77 K y para láminas de 1, 2, 3 y 4 capas de grafeno.

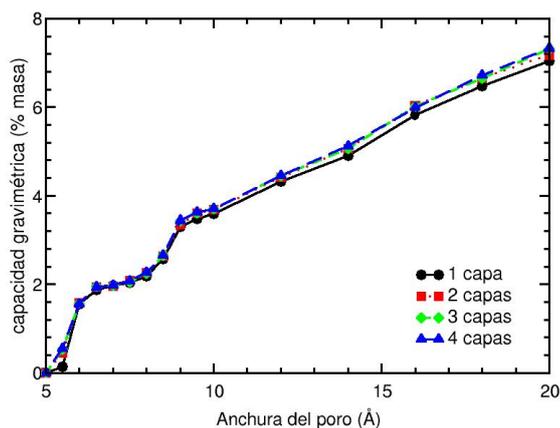


Figura 8.7: Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros ( $T=77$  K)

Para entender bien esta gráfica conviene separar la aportación por fase la fisisorbida y por la fase comprimida, representadas en la figura 8.8 y analizar el histograma de la posición de las moléculas dentro de poros de 6 y 10 Å que se representa en la figura 8.9:

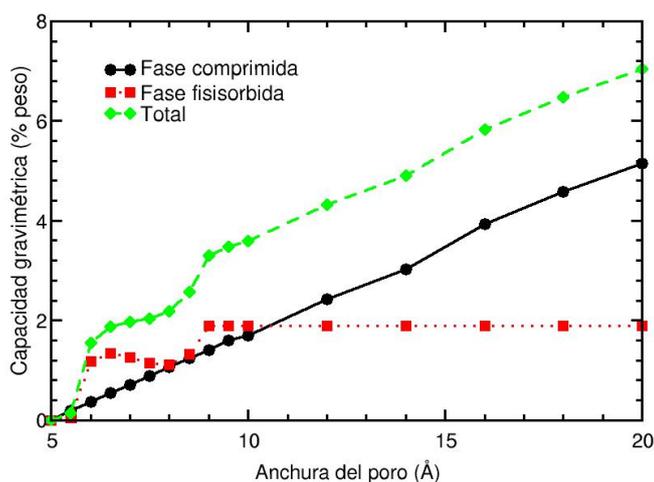


Figura 8.8: Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros ( $T=77$  K)

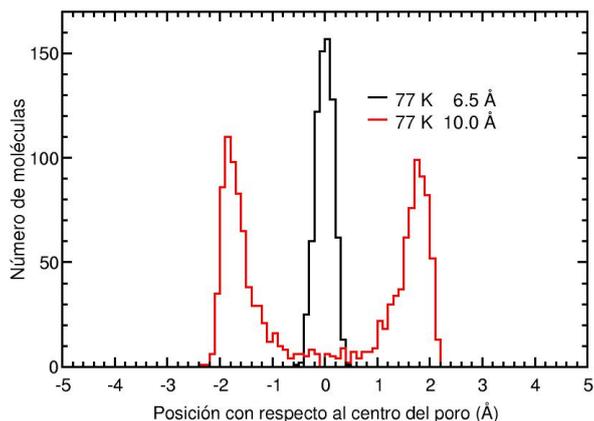


Figura 8.9: Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros ( $T=77$  K)

1. Para poros de anchura inferior a  $6 \text{ \AA}$ , las láminas de carbono están demasiado juntos como para que la energía potencial dentro del poro pueda ser negativa en algún punto (Ver figura 8.1). Por lo tanto no se adsorbe ninguna molécula de hidrógeno por fisisorción. Se podría decir que "no cabe" ninguna molécula. La capacidad gravimétrica es cercana a cero en esta zona.

2. Para anchuras de poro en torno a  $6 \text{ \AA}$ , la capacidad gravimétrica crece muy rápido, sobretodo por el crecimiento de la fase fisisorbida y también de la fase comprimida (Ver figura 8.8).

3. Entre  $6,5$  y  $8 \text{ \AA}$  el crecimiento es más lento, pues la fase fisisorbida llega a un punto de saturación y el crecimiento se debe únicamente a la fase comprimida (Ver figura 8.8). En histograma se ve una sola lámina de hidrógeno en el centro del poro (Ver figura 8.9)

4. Para anchuras superiores a  $8 \text{ \AA}$ , la energía potencial dentro del poro tiene dos pozos (ver figura 8.1) y el histograma tiene dos láminas de hidrógeno a la izquierda y a la derecha y bastante extendidas. Esto hace que vuelva a aumentar la fase fisisorbida y se observe un segundo salto de la capacidad gravimétrica total fisisorbida. Esto se explica porque a estas anchuras de poro aparecen dos pozos de potencial. Estos pozos son menos profundos pero la fase fisisorbida aumenta. En la figura 8.9 histograma de  $10 \text{ \AA}$  se observa que hay una lámina extendida a cada lado del centro del poro. Esa lámina extendida en realidad estaría formada por dos láminas solapadas. Una lámina principal y la otra más pequeña y más cercana al centro del poro. Esto explica, como ya hemos indicado, el salto en la fase fisisorbida y en la capacidad gravimétrica total.

5. Para poros de anchura superior a  $9 \text{ \AA}$ , la fase fisisorbida ya no aumenta más y se mantiene constante. La gráfica crece linealmente por el aumento de la fase comprimida. Esta aumenta porque cuanto mayor sea el tamaño del poro más partículas caben dentro de él.

### 8.5.2. Densidad volumétrica

En la figura 8.10 se representa la densidad volumétrica del hidrógeno en función de la anchura del poro (entre  $5$  y  $20 \text{ \AA}$ ), almacenado en estructuras de carbono formadas por láminas de 1, 2, 3 y 4 capas de grafeno, a una temperatura de  $77$  K.

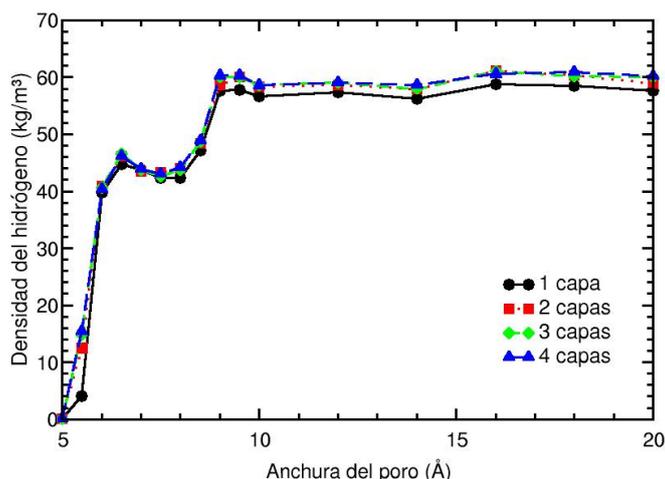


Figura 8.10: Densidad  $H_2$  en función del tamaño del poro ( $T=77\text{ K}$ )

La gráfica tiene la misma forma que la correspondiente a la capacidad gravimétrica hasta llegar a la anchura de poro de  $9\text{\AA}$ , pues predomina aportación de la fase fisisorbida, y responde a las mismas explicaciones que dimos para la capacidad gravimétrica. A partir de  $9\text{\AA}$ , la densidad volumétrica permanece constante, porque las densidades volumétricas de las fases fisisorbida y comprimida también permanecen constantes al cambiar el tamaño de los poros.

## 8.6. Capacidades de almacenamiento a temperatura ambiente en función de la anchura del poro

### 8.6.1. Capacidad gravimétrica

En la figura 8.11 se representa la capacidad gravimétrica en función de la anchura de los poros, para anchuras entre 5 y 20  $\text{\AA}$ , a una temperatura de  $298.15\text{ K}$  y para láminas de 1, 2, 3 y 4 capas de grafeno.

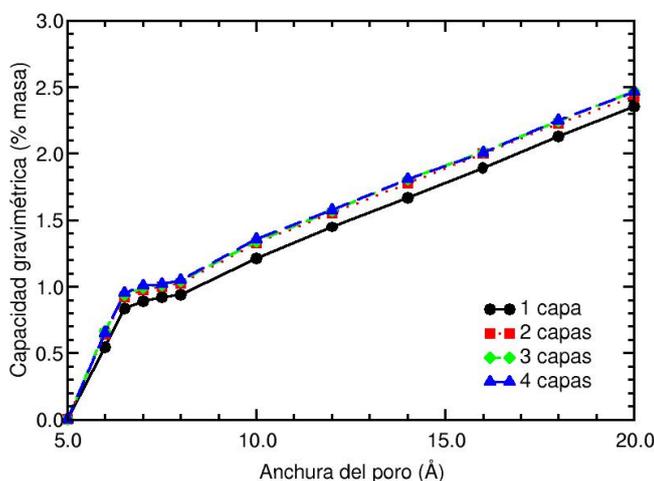


Figura 8.11: Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros ( $T=298,15\text{ K}$ )

## 8.6. CAPACIDADES DE ALMACENAMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE EN FUNCIÓN DE LA ANCHURA DEL PORO

Para comprender esta gráfica también es conveniente separar las aportaciones de las fases fisisorbidas y comprimidas, representadas en la figura 8.12, y analizar el histograma de la posición de las moléculas dentro de poros de 6 y 10 Å, que se representa en la figura 8.13.

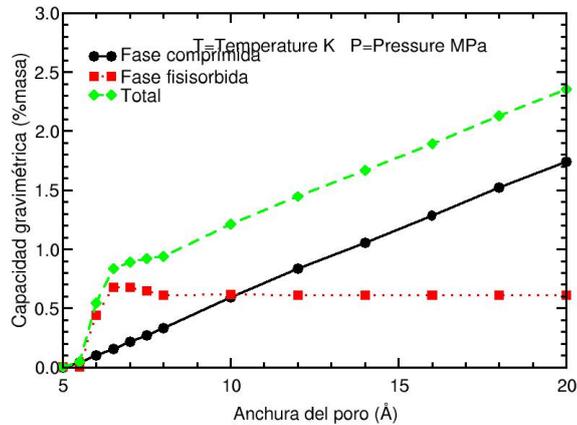


Figura 8.12: Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros (T=298,15 K)

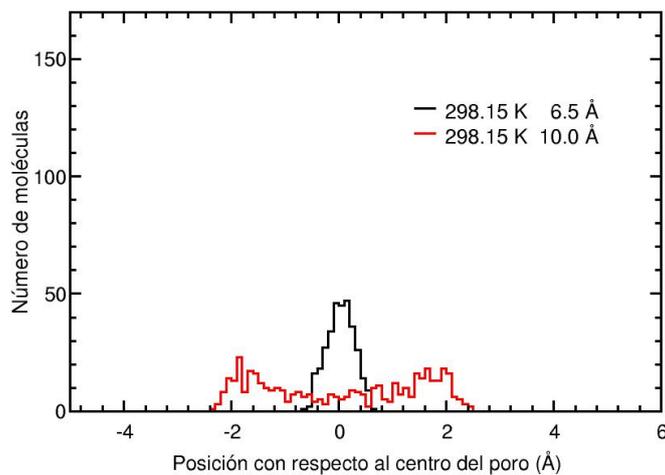


Figura 8.13: Capacidad gravimétrica en función del tamaño de los poros (T=298,15 K)

1. Entre 5,5 y 6,5 Å la capacidad gravimétrica total tiene un crecimiento rápido, en el que predomina la aportación de la fase fisisorbida. En torno a 6,5 Å la fase fisisorbida alcanza un máximo, tras el cual se estabiliza y se mantiene constante (Ver las figuras 8.11 y 8.12).

2. En la figura 8.11, la capacidad gravimétrica total solo tiene un borde o cambio de tendencia, localizado hacia 6,5 Å. En el histograma correspondiente, figura 8.13, se observa que las láminas de grafeno dentro del poro son menores que a 77 K y que no existe una segunda lámina de hidrógeno en el poro de 10 Å o es una lámina muy difusa y con poco impacto en el número de moléculas almacenadas. En consecuencia, el número de partículas fisisorbidas y la capacidad gravimétrica fisisorbida se mantienen aproximadamente constantes a partir de 6,5 Å (Ver figura 8.12).

3. El crecimiento de la capacidad gravimétrica a partir de 6,5 Å se debe al aumento de la capacidad gravimétrica de la fase comprimida, que aumenta linealmente con el tamaño de

poros (Ver figura 8.12).

### 8.6.2. Densidad volumétrica

En la figura 8.14 se representa la densidad volumétrica del hidrógeno en función de la anchura del poro (entre 5 y 20 Å), adsorbido por estructuras de carbono formadas por láminas de 1, 2, 3 y 4 capas de carbono, a una temperatura de 298,15 K.

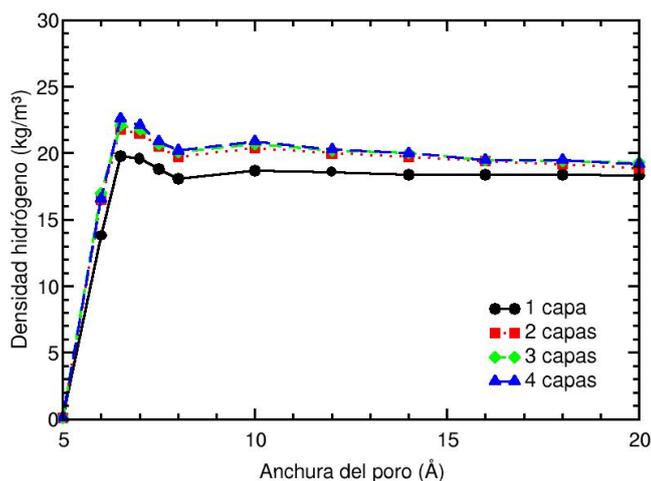


Figura 8.14: Densidad  $H_2$  en función del tamaño del poro ( $T=298,15$  K)

Se pueden sacar las siguientes conclusiones de la figura 8.14:

1. Al igual que en la capacidad gravimétrica, hay un rápido aumento de la fase fisisorbida entre 5,5 y 6,5 Å, que posteriormente se mantiene constante.

2. Para anchuras de poro superiores a 6,5 Å, la densidad de hidrógeno almacenado, o densidad total, se mantiene constante porque las densidades de las dos fases, fisisorbida y comprimida, no dependen de la anchura del poro, son constantes.

## 8.7. Comparativa entre las distintas temperaturas

En la figura 8.15 se representa la capacidad gravimétrica y la densidad del hidrógeno en función de la presión, comparando sistemas a 77 K y 298,15 K. En ambos casos las láminas se componen de 4 capas de grafeno.

Se observa que tanto la capacidad gravimétrica como la densidad del hidrógeno es mucho mayor a 77 K que a 298,15 K. La explicación es la siguiente:

- Fase fisisorbida: La energía cinética de las moléculas de hidrógeno aumenta con la temperatura. Las moléculas tienen una velocidad mucho menor a bajas temperaturas por lo que es más fácil que se queden dentro del pozo de potencial, mientras que a temperatura ambiente es más fácil que escapen. En consecuencia el número de moléculas fisisorbidas es mucho mayor a 77 K.

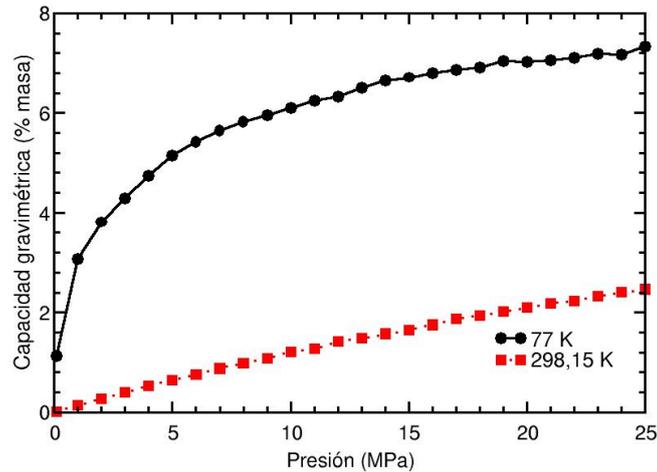


Figura 8.15: Comparación de la capacidad gravimétrica a distintas temperaturas

- Fase comprimida: Para una misma presión la densidad disminuye con la temperatura, lo que implica un mayor número de moléculas de hidrógeno a bajas temperaturas y un aumento en la fase comprimida.

Al ser mayor la aportación tanto de la fase comprimida como de la fase fisisorbida a bajas temperaturas, la capacidad de adsorción es mucho mayor a 77 K que a 298,15 K. En consecuencia, tanto la capacidad gravimétrica como la densidad del hidrógeno serán mayores a bajas temperaturas.

## 8.8. Conclusiones

Entre todos los resultados obtenidos, lo más importante en este TFG era comparar las capacidades de almacenamiento para láminas con distinto número de capas de grafeno. Tal como se podía predecir con ayuda de la figura 8.2, en la que se ve como los pozos de potencial son ligeramente más profundos al aumentar el número de capas de grafeno, las capacidades de almacenamiento aumentan con el número de capas, pero la diferencia entre ellas es muy pequeña. Por lo tanto, aumentar el número de capas de grafeno de las láminas no se presenta como opción para solucionar el problema de almacenamiento del hidrógeno.

También se puede observar que la diferencia de las capacidades de almacenamiento en función de la presión para láminas con distinto número de capas de grafeno permanece aproximadamente constante. Esto significa que el aumento es proporcionalmente mayor. Por ejemplo, la capacidad gravimétrica a 77 K y a una presión de 1 MPa es de 2,69 para láminas de una capa de grafeno y de 3,069 para láminas de 4 capas de grafeno, lo que supone un incremento ligeramente superior al 14 %. Mientras que a presiones de 20 MPa para esa misma temperatura, la capacidad gravimétrica es de 7,039 para láminas de 1 capa de grafeno y de 7,331 para láminas de 4 capas de grafeno, lo que supone un incremento del 4,1 %. Aunque estos datos no tengan un gran interés a nivel cuantitativo, sí que sirven para hacernos una idea cualitativa del impacto que puede suponer el aumento de las capas de grafeno a distintas presiones.

En cuanto al resto de resultados obtenidos, cabe destacar que coinciden con lo esperado antes de realizar las simulaciones. Esto quiere decir que el sistema sujeto a potenciales de

Lennard-Jones y potenciales de Steele elegido para realizar las simulaciones es una buena herramienta y puede utilizarse para buscar materiales sólidos nanoporosos para el almacenamiento de hidrógeno por fisisorción.

# Bibliografía

- [1] IVÁN CABRIA, DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA, ATÓMICA Y ÓPTICA, UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, *Una economía basada en el hidrógeno*. 2017. No publicado.
- [2] U.S. DRIVE PARTNERSHIP. *Target explanation document: onboard hydrogen storage for light-duty fuel cell vehicles*. Disponible en: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto\\_targets\\_onboard\\_hydro\\_storage\\_expla](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_targets_onboard_hydro_storage_expla). Último acceso 14/06/2020.
- [3] ANTONIO GONZÁLEZ GARCÍA-CONDE. *Retos futuros de la energía para los motores térmicos: la opción hidrógeno*.
- [4] *Repostaje en una hidrogenera* Disponible en: <https://auto.cnh2.es>. Último acceso: 05/03/2020.
- [5] *Trenes de hidrógeno para combatir la contaminación*. Disponible en: [https://retina.elpais.com/retina/2020/06/01/innovacion/1591013957\\_799400.html](https://retina.elpais.com/retina/2020/06/01/innovacion/1591013957_799400.html). Último acceso: 07/06/2020
- [6] *Hyundai Nexo* Disponible en: <https://www.hyundai.com/es/nexo> Último acceso: 14/06/2020
- [7] *Toyota Mirai* Disponible en: <https://www.toyota.es/hidrogeno>. Último acceso 14/06/2020.
- [8] *Objetivo, hidrógeno: el transporte europeo quiere desplegar 95.000 camiones de pila de combustible y 1.000 hidrogeneras para 2030*. Disponible en: <https://www.motorpasion.com/industria/objetivo-hidrogeno-transporte-europeo-quiere-desplegar-95-000-camiones-pila-combustible-1-000-hidrogeneras-para-2030>. Último acceso: 13/02/2020
- [9] *Element One, el primer avión propulsado por hidrógeno para rutas regionales*. Disponible en: <https://ecoinventos.com/element-one-avion-hidrogeno/> Último acceso: 21/02/2020
- [10] H2 TECHNOLOGY CONSULTING, LLC, *Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials*. September 2012. Technical Report.
- [11] LUIS MOLINA E IVÁN CABRIA, DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA, ATÓMICA Y ÓPTICA, UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, *Apuntes física computacional. Capítulo 8: Métodos de Monte Carlo*.
- [12] IVÁN CABRIA, DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA, ATÓMICA Y ÓPTICA, UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, *Simulaciones de Monte Carlo del almacenamiento de hidrógeno en nanoporos*. 2020. No publicado.

- [13] NICHOLAS METROPOLIS, *The beginning of the Monte Carlo method*. Los Álamos Science Report, 1987, Vol. 15, Págs 125-130.
- [14] W A STEELE *The physical interaction of gases with crystalline solids: I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms*. Surface Science 1973, vol. 36, pp. 317-352.
- [15] LUIS MOLINA E IVÁN CABRIA, DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA, ATÓMICA Y ÓPTICA, UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, *Apuntes física computacional. Capítulo 3: Representación de datos con Grace*.
- [16] BARBARA PANELLA, MICHAEL HIRSCHER, SIEGMAR ROTH, *Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures*. Carbon 43, 2005. págs 2209–2214.
- [17] M.G. NIJKAMP, J.E.M.J RAAYMAKERS, A.J. VAN DILLEN, K.P. DE JONG, *Hydrogen storage using physisorption - materials demands*.
- [18] PHILIP PARILLA, NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. *Hydrogen sorbent measurement qualification and characterization*. June 10, 2015.
- [19] M. RZEPKA, P. LAMP AND M. A. DE LA CASA-LILLO, *Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B 1998, vol 102, págs 10894-10898
- [20] JOSÉ LUIS G. FIERRO, *El hidrógeno: metodologías de producción*. Lychnos 2012, Vol. 6.
- [21] RAFAEL MOLINER, GRUPO DE CONVERSIÓN DE COMBUSTIBLES, INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA,CSIC, *Producción y almacenamiento de hidrógeno*.
- [22] MARÍA ISABEL ROMERO HERMIDA *Efecto de la composición de los gases ge Combustión EB La captura de CO2 por nanotubos de carbono: Un estudio de simulación, Capítulo 4: Métodos de simulación*. Proyecto de fin de máster, universidad de Sevilla, 2012.
- [23] ÓSCAR ADRIÁN AGUIRRE GUEVARA, *Celdas de hidrógeno y su potencial de aplicación*. Proyecto de fin de carrera, Universidad Veracruzana, 2013.
- [24] M. GISELA ORCAJO, JUAN A. BOTAS, GUILLERMO CALLEJA, MANUEL SÁNCHEZ-SÁNCHEZ. *MOF para el almacenamiento de hidrógeno*. An. Quím. 2012, 108(1), 13–20.